
UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID
ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA TÉRMICA Y DE FLUIDOS



PROYECTO FIN DE CARRERA
INGENIERÍA INDUSTRIAL

Diseño de un Equipo de Microactividad en lecho fluidizado y de
una Unidad de Desactivación de Catalizadores.

Autor:

Miguel Ángel Escudero García

Febrero 2009

Tutor:

Antonio Acosta Iborra

RESUMEN

El presente proyecto nace de la necesidad de actualizar dos de las técnicas más utilizadas en el mundo de la Petroquímica: la técnica MAT de test de actividad en lecho fluidizado y la técnica de desactivación de catalizadores CPS.

Los equipos diseñados en este proyecto permitirán realizar la evaluación de catalizadores en condiciones más próximas a las de la unidad comercial que los anteriores a escala de laboratorio y a un coste menor que la planta piloto.

En el caso del equipo MAT en lecho fluidizado se han diseñado los componentes más importantes, como son el reactor, el horno y la bomba de inyección. En el caso del reactor se han calculado las dimensiones y caudales de entrada necesarios para que la reacción se desarrolle satisfactoriamente en lecho fluidizado. Se ha partido de una serie de condiciones iniciales tomadas de experiencias anteriores, como son la temperatura de reacción, unos valores aproximados de caudales de entrada y algunos datos geométricos.

Así mismo, se ha obtenido mediante cálculos de transferencia de calor, la potencia necesaria que ha de aportar el horno. La bomba se elige atendiendo a una serie de necesidades de diseño. Se ha elaborado también un procedimiento experimental y los planos de la instalación.

El diseño de la unidad de desactivación se centra en el reactor de la misma. Se basa en una técnica estándar y es necesario satisfacer algunas condiciones impuestas por la misma. Se han calculado la geometría y los caudales de entrada necesarios para cumplir con la técnica de desactivación, así como el calor necesario para calentar el sistema hasta la temperatura de reacción. En este caso también se han elaborado los planos de la instalación. No se ha elaborado un procedimiento experimental debido a que es un proceso común.

INDICE

DESCRIPCIÓN	PAG
1. PLANTEAMIENTO DEL PROYECTO.....	12
1.1. CONTEXTO DEL PROYECTO	12
1.1.1. Centro Tecnológico Repsol YPF.....	13
1.1.2. Ubicación del trabajo dentro de la empresa	14
1.2. MOTIVACIÓN DEL PROYECTO.....	16
1.3. OBJETIVOS DEL PROYECTO	19
2. INTRODUCCIÓN.....	22
2.1. PROCESO DE CRAQUEO	22
2.1.1. Craqueo Térmico	22
2.1.1.1. Química del craqueo térmico.....	23
2.1.1.2. Ruptura de la viscosidad.....	23
2.1.1.3. Craqueo en fase de vapor	24
2.1.1.4. Coquización	26
2.1.1.4.1. Coquización continua	27
2.1.2. Hydrocracking.....	27
2.1.3. Craqueo Catalítico	29
2.1.3.1. Antecedentes del Craqueo Catalítico	29
2.1.3.2. Mecanismos de las Reacciones Catalíticas.....	30
2.1.3.2.1. Formación y reacciones de los iones Carbenio y Carbonio	30
2.2. PROCESO DE CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO (FCC)	34
2.3. CATALIZADOR FCC	42
2.3.1. Tamaño de particular de catalizador.....	42
2.3.2. Catalizador fresco y catalizador de equilibrio	43
2.3.3. Composición de catalizador de FCC	44
2.3.3.1. Zeolita	45
2.3.3.1.1. Estructura de la zeolita	45
2.3.3.1.2. Tipos de zeolita	46
2.3.3.2. Matriz.....	47
2.3.3.3. Aglutinantes y soportes.....	48
2.3.4. Desactivación del catalizador de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC).....	48
2.3.4.1. Desactivación térmica.....	49
2.3.4.2. Desactivación hidrotérmica.....	49
2.3.4.3. Desactivación hidrotérmica.....	49
2.3.4.4. Desactivación por los contaminantes de la carga.....	49
2.3.4.5. Desactivación cíclica de catalizador con aire y propileno (CPS: Cyclic Propylene Steam).....	50
2.4. FLUIDIZACIÓN	51
2.4.1. Teoría del lecho fluidizado.....	51
3. TÉCNICAS DE EVALUACIÓN DE CATALIZADORES: EVALUACIÓN Y ESTADO DEL ARTE	55



4. ACTUALIZACIÓN DE LA TÉCNICA MAT DE LECHO FIJO DE CATALIZADOR A LECHO FLUIDIZADO	68
4.1. INSTALACIÓN ACTUAL	68
4.1.1. Significado y uso.....	70
4.1.2. Aparatos	70
4.1.3. Preparación de la muestra.....	75
4.1.4. Procedimiento estándar según la norma ASTM-D-3907-92	75
4.2. DISEÑO DE EQUIPO PARA TÉCNICA MAT EN LECHO FLUIDIZADO (MATF)	80
4.2.1. Reactor	81
4.2.1.1. Resultados del diseño	87
4.2.1.1.1. $T=520^{\circ}\text{C}$	88
4.2.1.1.2. $T=535^{\circ}\text{C}$	91
4.2.1.1.3. $T=550^{\circ}\text{C}$	94
4.2.2. Horno.....	101
4.2.2.1. Balance energético de la carga	103
4.2.2.2. Cálculo de la longitud del precalentador.....	105
4.2.2.3. Cálculo de la potencia del horno.....	110
4.2.3. Bomba	111
4.2.3.1. Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC).....	111
4.2.3.2. Características de la bomba elegida.....	113
4.2.4. Planos del equipo para test de actividad en lecho fluidizado.....	116
4.2.5. Elaboración del proceso experimental.....	117
5. DISEÑO DE UNA UNIDAD DE DESACTIVACIÓN DE CATALIZADOR EN LECHO FLUIDIZADO A ESCALA DE LABORATORIO.....	122
5.1. DESACTIVACIÓN CÍCLICA DE CATALIZADOR CON AIRE Y PROPILENO (CPS)	122
5.2. DESCRIPCIÓN DEL DISEÑO REALIZADO	123
5.2.1. Condiciones de operación y dimensiones	123
5.2.2. Cálculo del volumen del precalentador.....	129
5.2.3. Balance energético del reactor	132
5.2.4. Diseño de planos del desactivador CPS.....	135
6. CÁLCULO DEL DIÁMETRO DE LAS CONDUCCIONES	136
7. CONCLUSIONES.....	138
7.1. RESUMEN DE LOS PRINCIPALES RESULTADOS OBTENIDOS.....	140
7.1.1. Equipo de Microactividad en lecho fluidizado	140
7.1.2. Unidad de desactivación de catalizador CPS	143
7.2. ESTIMACIÓN DEL COSTE ECONÓMICO DEL PROYECTO	144
7.3. LÍNEAS FUTURAS DE ACTUACIÓN	145
8. BIBLIOGRAFÍA.....	147
9. ANEXO.....	148

INDICE DE FIGURAS

DESCRIPCION	PAG
Figura 1.1. Organigrama del CTR	14
Figura 1.2: Refinería de Repsol YPF en Escombreras (Cartagena).....	20
Figura 2.1. Diagrama simplificado del proceso de craqueo térmico en fase vapor.	24
Figura 2.2. Planta de craqueo térmico de la refinería de Repsol-YPF de Tarragona.....	25
Figura 2.3. Proceso de Hydrocracking.	27
Figura 2.4. Reacción para el craqueo de parafinas.	31
Figura 2.5. Esquema del proceso de craqueo catalítico	32
Figura 2.6. Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado	37
Figura 2.7: Planta de Craqueo Catalítico de la refinería de Repsol YPF en Tarragona.....	40
Figura 2.8: Composición del catalizador	43
Figura 2.9: Tetraedros de AlO_4 y SiO_4	44
Figura 2.10: Estructura de la zeolita.....	45
Figura 2.11: Velocidad superficial mínima para fluidización	50
Figura 2.12. Regímenes de fluidización	53
Figura 3.1: Esquema Reactor MAT / Distribución de Coque vs. Altura del Catalizador	57
Figura 3.2: Esquema reactor SCT.....	58
Figura 3.3: Reactor ACE	60
Figura 3.4: Reactor FST	61
Figura 3.5: Fluidodinámica de las distintas técnicas de evaluación de catalizadores	63
Figura 3.6: Curva de Temperatura durante la reacción para las distintas técnicas de evaluación de catalizadores.....	64
Figura 4.1. Esquema de funcionamiento de la técnica MAT	68
Figura 4.2. Reactor e inyector	70
Figura 4.3. Válvula de 3 vías para inyectar la carga	70
Figura 4.4. Instalación del equipo sobre el que el autor de este proyecto ha realizado los cambios para adaptar el lecho de catalizador fijo a fluidizado.....	71
Figura 4.5. Recipiente colector de productos líquidos	71
Figura 4.6. Esquema de la Unidad MAT evaluada en el proyecto.....	74
Figura 4.7. Esquema del nuevo diseño del equipo	79
Figura 4.8. Esquema del reactor	81
Figura 4.9. Medidas aproximadas del reactor	82
Figura 4.10. Esquema general de la geometría del reactor.....	83
Figura 4.11. Velocidad del gas en función del caudal de nitrógeno y flujo másico de carga a $T=520^{\circ}C$..	90
Figura 4.12. Velocidad del gas en función del caudal de nitrógeno y flujo másico de carga a $T=535^{\circ}C$..	92
Figura 4.13. Velocidad del gas en función del caudal de nitrógeno y flujo másico de carga a $T=550^{\circ}C$..	95
Figura 4.14. Fotografía del horno utilizado actualmente en el ensayo MAT.....	100
Figura 4.15. Reactor y precalentador.....	101



Figura 4.16. Detalle del precalentador	101
Figura 4.17. Esquema de transferencia de calor en la sección del reactor y precalentador.	105
Figura 4.18. Volumen de control en el reactor.	109
Figura 4.19. Bomba “Gilson 307”.	114
Figura 5.1. Esquema del reactor de la unidad de desactivación de catalizadores	129

INDICE DE TABLAS

<u>DESCRIPCION</u>	<u>PAG</u>
Tabla 2.1. Reacciones producidas en craqueo catalítico.....	34
Tabla 2.2. Principales productos del proceso de craqueo catalítico y sus usos.....	40
Tabla 2.3. Propiedades físicas del Catalizador fresco y de equilibrio.....	43
Tabla 2.4. Regímenes de fluidización: Rango de velocidades y características principales.....	53
Tabla 4.1 Condiciones de operación del MAT-SCT.....	68
Tabla 4.2. Proceso de secado de muestras.....	75
Tabla 4.3. Datos geométricos del reactor.....	84
Tabla 4.4. Propiedades del catalizador y del gas utilizado (nitrógeno).....	85
Tabla 4.5. Rango de velocidades de fluidización.....	86
Tabla 4.6. Caudal real de nitrógeno y de carga a 520°C para 0,08 l/min de nitrógeno y 8 g/min de carga.....	88
Tabla 4.7. Caudal total de nitrógeno y de carga a 520°C para 0,08 l/min de nitrógeno y 8 g/min de carga.....	89
Tabla 4.8. Velocidad superficial del gas para una temperatura de 520°C con diferentes caudales de entrada de nitrógeno y de carga.....	89
Tabla 4.9. Velocidad superficial del gas para una temperatura de 535°C con diferentes caudales de entrada de nitrógeno y de carga.....	91
Tabla 4.10. Velocidad superficial del gas para una temperatura de 550°C con diferentes caudales de entrada de nitrógeno y de carga.....	94
Tabla 4.11. Volumen del lecho fluidizado para 1g de catalizador.....	97
Tabla 4.12. Masa de catalizador total que es necesario introducir.....	97
Tabla 4.13. Altura del lecho de catalizador.....	99
Tabla 4.14. Balance energético para diferentes flujos másicos de carga.....	103
Tabla 4.15 Balance energético para 4 g de carga introducidos en 12 s.....	104
Tabla 4.16. Propiedades de la carga a la temperatura media.....	107
Tabla 4.17. Resistencia térmica 1.....	107
Tabla 4.18. Resistencia térmica 2.....	108
Tabla 4.19. Condiciones de los gases del interior del reactor.....	111
Tabla 4.20. Rangos de funcionamiento de la bomba.....	113
Tabla 5.1. Proporción de metales impregnados en catalizador.....	124
Tabla 5.2. Cálculo de caudales volumétricos y másicos de nitrógeno, propileno y mezcla de SO ₂ -aire.....	125
Tabla 5.3. Caudales finales introducidos en el equipo de desactivación.....	126
Tabla 5.4. Propiedades del catalizador utilizado.....	127
Tabla 5.5. Diámetro de tubería necesario.....	128
Tabla 5.6. Altura del lecho de catalizador en estado fluidizado.....	128
Tabla 5.7. Variables de diseño y dimensiones del desactivador tipo CPS.....	129



Tabla 5.8. Cálculo del número de bolas necesarias	131
Tabla 5.9. Volumen ocupado por las bolas de vidrio.	132
Tabla 5.10. Volumen de los huecos entre las bolas de vidrio.....	132
Tabla 5.11. Propiedades de las corrientes a la temperatura de 800°C a 1 atm de presión relativa.....	133
Tabla 5.12. Resistencia térmica 2	133
Tabla 6.1. Caudales de entrada para el desactivador CPS.....	136
Tabla 6.2. Propiedades de las corrientes a la temperatura de 800°C.	137
Tabla 7.1. Variación de la velocidad superficial del gas a 535°C	140
Tabla 7.2. Resultados de diseño	142
Tabla 7.3. Resultados de diseño	143
Tabla 7.4. Coste estimado del Equipo de Microactividad en lecho fluidizado	144
Tabla 7.5. Coste estimado de la Unidad de desactivación de catalizadores.....	145

LISTA DE ACRÓNIMOS

ARL	Aceite de Reciclo Liviano
ARP	Aceite de Reciclo Pesado
BB	Butano-Butileno
CAT/OIL	Relación Catalizador / Combustible
C_i	Hidrocarburo con i carbonos en la cadena
C_i-	Hidrocarburos con i o menos carbonos en la cadena
C_i+	Hidrocarburos con i o más carbonos en la cadena
C_i⁼	Olefinas con i carbonos en la cadena
CPS	Desactivación cíclica con aire y propileno (de sus siglas en inglés)
FCC	Craqueo Catalítico Fluidizado (de sus siglas en inglés)
FCCU	Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (de sus siglas en inglés)
FMT	Test de Microactividad en lecho fluidizado cautivo (de sus siglas en inglés)
GAN	Gasolina Atmosférica Natural
GLP(o LPG)	Gas Licuado de Petróleo
GOV	Gasóleo de Vacío
HOUK	Nafta Catalítica Pesada
HPLC	Cromatografía Líquida de alta eficiencia (de sus siglas en inglés)
LCC	Nafta Catalítica Liviana
MAT	Test de Microactividad en lecho fijo (de sus siglas en inglés)
MATF	Test de Microactividad en lecho fluido (de sus siglas en inglés)
MAT-SCT	Test de Microactividad de corto tiempo de contacto (de sus siglas en inglés)
MTBE	Metil-Ter-Butil-Éter
NPRA	Asociación Nacional de Refinadores de Petróleo (de sus siglas en inglés)
TAME	Ter-Amil-Metil-Éter
PDVSA-GAS	Filial de Petróleos y Gas de Venezuela S.A.
PP	Propano-Propileno
PV	Volumen de poro de catalizador



Riser	Reactor de bajo tiempo de contacto
RVP	Presión de vapor relativa
Si/Al	Relación Silicio / Aluminio
USY	Zeolita ultraestable Y
VGO	Gasóleo de vacío

1. PLANTEAMIENTO DEL PROYECTO

1.1. CONTEXTO DEL PROYECTO

El presente proyecto ha sido fruto del trabajo realizado en la empresa Repsol YPF, en el Centro Tecnológico de Móstoles. El trabajo realizado durante la estancia en el CTR (Centro Tecnológico de Repsol) fue desarrollado dentro del Departamento de Refino y Marketing. Dentro de este departamento el proyecto desarrollado se sitúa dentro del campo de FCC (Craqueo Catalítico Fluidizado). Más adelante se explicará con detalle en que consiste este tipo de craqueo.

Los cálculos mostrados en el proyecto constituyen una versión modificada y mejorada de los desarrollados durante la citada estancia en el CTR.

Repsol YPF es una empresa internacional integrada de petróleo y gas, con actividades en más de 30 países y líder en España y Argentina. Es una de las diez mayores petroleras privadas del mundo y la mayor compañía privada energética en Latinoamérica en término de activos.

Esta empresa nace en 1986 siendo su único accionista INH (antiguo organismo público en el que se incorporan las participaciones estatales de compañías del sector, principalmente downstream). En esos momentos Repsol aglutina las participaciones en petróleo, química, gas butano y prospección y exploración del Estado. Es en 1989 cuando el Estado (INH) inicia la privatización de Repsol a través de oferta pública del 26% del capital de Repsol. Aunque no se culmina el proceso de privatización hasta 1997. En 1991 se crea Gas Natural, que posteriormente pasa a formar parte de Repsol YPF.

La actividad química de Repsol YPF se lleva a cabo, fundamentalmente, en cinco complejos industriales, dos de ellos ubicados en España y tres en Argentina. Los mercados más importantes son el sur de Europa y los países del Mercosur. Este conjunto empresarial es fruto de la adquisición en 1999 de la empresa estatal argentina YPF por parte de la española Repsol S.A.

Con una capacidad de refino de más de 1,2 millones de barriles por día, opera nueve refinerías, cinco de ellas en España, tres en Argentina y una en Perú. Además, posee participaciones en otra refinería en Argentina y dos en Brasil. Comercializa sus productos petrolíferos a través de una amplia red de más de 6.900 puntos de venta distribuidos en Europa



y Latinoamérica. En el negocio de los gases licuados del petróleo GLP, con unas ventas anuales de casi tres millones de toneladas, Repsol YPF actualmente ocupa el lugar 129 de la lista de las compañías más grandes del mundo publicada por la revista Forbes.

El grupo Repsol YPF opera en las áreas de:

- Exploración y producción
- Refino y marketing
- Química
- Gas natural

1.1.1. Centro Tecnológico Repsol YPF

El Centro Tecnológico de Repsol (CTR) abre sus puertas en 2002 con el objetivo de impulsar la capacidad de desarrollo tecnológico de la empresa en consonancia con su crecimiento empresarial.

El complejo tecnológico, ubicado en la localidad madrileña de Móstoles, en el mismo campus que el Instituto Superior de la Energía (centro de formación de post-grado también promovido por Repsol YPF), agrupa todas las instalaciones de la Compañía dedicadas a actividades de investigación y desarrollo (I+D) de nuevos productos y procesos de producción en áreas en las que disponer de tecnología propia es una ventaja competitiva, así como el soporte dirigido a incorporar mejoras tecnológicas a los ya existentes (Asistencia Técnica), áreas que, hasta la fecha, estaban dispersas por España (Madrid, Cartagena, etc.).

El centro tecnológico mantiene una filosofía de apoyo mutuo con las diferentes universidades de su ámbito más cercano, llevando a cabo estudios conjuntos o diferentes planes de incorporación de nuevos titulados.

Actualmente están cobrando especial interés dentro del CTR los estándares de seguridad, salud laboral y respeto al entorno. La finalidad es la búsqueda continua de la excelencia en la calidad de los productos y en los costes de producción. Además, se abordan proyectos de más largo plazo y riesgo tecnológico que permiten evaluar el potencial futuro de nuevas tecnologías. Un ejemplo de estos nuevos proyectos sería el programa CENIT para el impulso del biodiesel.



1.1.2. Ubicación del trabajo dentro de la empresa

En la siguiente figura se muestra el organigrama del Centro Tecnológico. El trabajo se desarrolló durante seis meses en el área de Refino dentro del grupo de FCC.

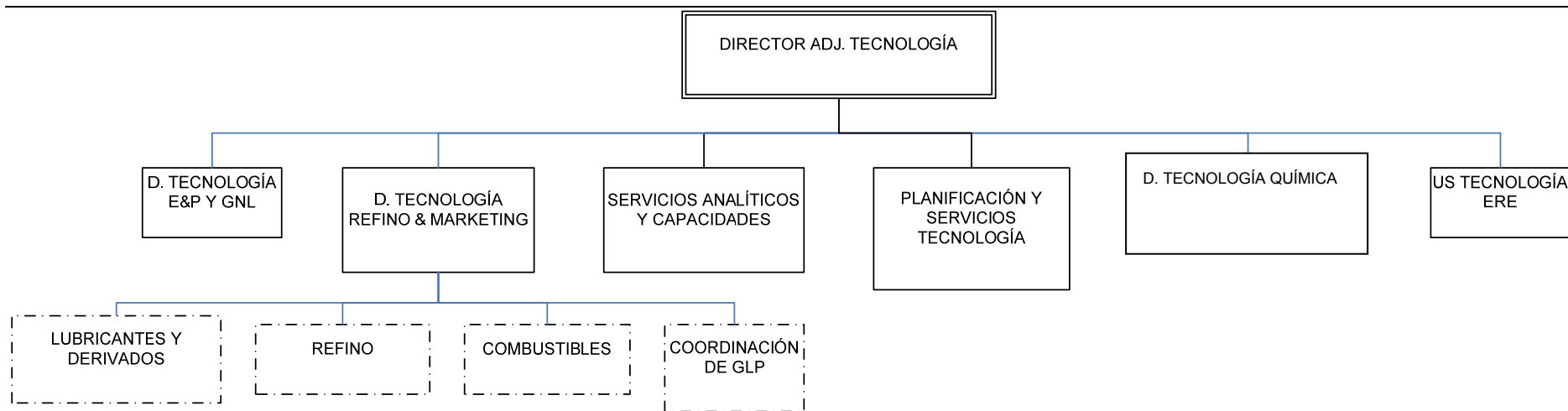


Figura 1.1. Organigrama del CTR. Fuente: www.repsolypf.com

1.2. MOTIVACIÓN DEL PROYECTO

El propósito de toda industria petrolera es abastecer los mercados de consumo con petróleo y sus derivados. Para lograr esto desarrolla varios procesos, desde la búsqueda del crudo hasta su colocación en el mercado. La integración de dichos procesos se basa en la calidad y cantidad de los productos que el mercado exige y en las materias primas disponibles. La demanda de cantidad y calidad del mercado debe ser estimada de forma precisa y los crudos disponibles evaluados antes de diseñar los procesos primarios para una refinería o para expandir los de una existente. Estos procesos primarios comprenden plantas de destilación atmosférica y de vacío y plantas de desintegración o craqueo térmico o catalítico^[1].

Las plantas de destilación atmosférica separan el crudo en productos destilados y residuos; los destilados, generalmente después de tratamiento son destinados a la elaboración de productos convencionales. El residuo puede ser destilado de nuevo, esta vez a presión reducida, en una planta de destilación al vacío, y los destilados de esta planta pueden ser usados como materiales para la elaboración de aceites lubricantes, como componentes para aceites combustibles, o como alimentación de plantas de Craqueo Catalítico.

El Craqueo Catalítico Fluidizado (de sus siglas en inglés, FCC), es un proceso para convertir hidrocarburos que ebulen en el rango 350 - 550 °C, típicamente gasóleos de vacío, en productos de alto valor añadido, como gasolinas y gas licuado del petróleo (GLP), utilizando un catalizador sólido en lecho fluidizado^[2]. Es decir, está orientado a la conversión de fracciones pesadas en productos más livianos y más valiosos utilizando un catalizador. Las unidades de craqueo catalítico son las que contribuyen en mayor proporción al conjunto de gasolina producida en la refinería (pool). De ahí que, un gran esfuerzo tecnológico está orientado tanto hacia el desarrollo de tecnologías de proceso como de catalizadores. El objetivo ha sido y es el de maximizar la cantidad y calidad de la gasolina catalítica, como la del gas licuado del petróleo obtenida en craqueo catalítico y usarlo como materia prima para alquilación, MTBE y TAME.



Las regulaciones ambientales, cada vez más fuertes, y las demandas que tienen lugar en el mercado han sido las directrices de los objetivos en las operaciones de refinación y en la producción de gasolinas. La volatilidad es importante en los combustibles debido a que es una indicación de las características de combustión y de las precauciones que se deben tomar en el uso y manejo de las gasolinas. Si las gasolinas se vaporizan fácilmente en una bomba, líneas de combustible o carburadores, éstas causan problemas de flujo en el sistema, lo que se traduce en problemas de operación o parada del equipo. La presión de Vapor Relativa (RVP) y el octanaje deben ser cuidadosamente balanceados para garantizar el óptimo funcionamiento del motor y evitar problemas ambientales.

Es por ello, que ha sido necesaria la desincorporación gradual de componentes de alta volatilidad (RVP) del *pool* de mezclado final de gasolina, para cumplir con las exigencias de calidad y regulaciones ambientales. Entre estos componentes se encuentran los C5's, que por sí solos o en Naftas Livianas y Gasolinas Naturales Atmosféricas (GAN), poseen un valor elevado de RVP. La problemática radica fundamentalmente en los compuestos saturados de cinco carbonos (fundamentalmente n-pentano e i-pentano) que se producen en la Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado y en las unidades de alquilación de Amilenos. Los C5's parafínicos son inertes en las unidades de Oxigenados (MTBE/TAME). En las plantas de fraccionamiento de PDVSA-GAS existe también una problemática asociada a la disposición de pentanos, los que inicialmente eran despachados mezclados con la gasolina natural, presentándose el mismo inconveniente en cuanto a las exigencias del mercado que imponen la disminución del RVP de los combustibles, valor que se ve incrementado por la incorporación de C5's en los mismos. Estos componentes son utilizados en diversas aplicaciones, sin embargo, su desincorporación del *pool* de gasolina trae como consecuencia grandes excedentes. El i-pentano se usa como componente en la gasolina de alto octanaje, como solvente y como materia prima para la manufactura de derivados clorados. El n-pentano es incorporado en pequeñas cantidades al pool de mezclado de gasolinas, es utilizado como solvente en procesos de extracción, solvente general y en la manufactura de pesticidas.

Es de notar entonces, que éstas corrientes de C5's, además de pasar prácticamente inertes por las unidades de refinería, se producen como subproductos en alguna de ellas, representando un problema desde el punto de vista de su disposición y comercialización, ya que poseen un mercado con menor demanda que oferta y crean excedentes para el negocio de la refinación.



Desde la introducción del proceso FCC (Craqueo Catalítico Fluidizado) en los años cuarenta, se conoce la necesidad de realizar tests a los catalizadores antes de ser introducidos en la planta comercial, con el fin de seleccionar el más adecuado. Las características que debe cumplir un test de catalizadores de FCC son: sencillez, reproducibilidad y buena correlación con los resultados reales.

Existe una gran necesidad de revisar y adaptar el método MAT (Microactivity Test) a catalizadores y condiciones de operación actuales. El método MAT representa una herramienta muy útil, económica y rápida, permitiendo evaluar de forma dinámica el desempeño (limitado) de los catalizadores de FCC.

Por otro lado, sería interesante disponer de una técnica a escala de laboratorio para llevar a cabo desactivaciones de los catalizadores evaluados en unidades MAT de lecho fluidizado.

1.3. OBJETIVOS DEL PROYECTO

El objetivo del presente proyecto es revisar y actualizar dos de las técnicas más utilizadas en el mundo de la Petroquímica mediante el diseño de dos equipos de evaluación de catalizadores:

El primer diseño consiste en una actualización de la técnica MAT de lecho fijo de catalizador a una técnica de lecho fluidizado que permita una aproximación más real de los rendimientos de productos a Planta Piloto y a la Unidad Industrial.

Las principales deficiencias del método MAT de lecho fijo se encuentran en:

- *Tiempo de contacto muy elevado. (75 sg)*
- *Baja Isotermicidad (Fuerte caída de la temperatura del lecho).*
- *Perfil de coque es el de reactores de Lecho Fijo*
- *Volumen reducido del sistema de recolección de líquidos.*

Las principales ventajas del lecho fluidizado frente el lecho fijo son:

- *Mayor isotermicidad.*
- *Elimina la posibilidad de formación de caminos preferenciales.*
- *Mejor dispersión de la carga.*
- *Uniformidad del coque sobre el catalizador.*

Las desventajas más importantes del lecho fluido frente al lecho fijo de catalizador son:

- *Retromezclado (difusión).*
- *Altos tiempos de residencia.*
- *Cambios en la masa de catalizador varían el grado de fluidización del lecho, lo que restringe el ajuste del Cat/Oil por este medio.*
- *Fracciones finas de catalizador pueden causar obstrucción del capilar del inyector.*



La segunda parte de este proyecto consiste en el diseño y construcción de una unidad de desactivación de catalizador en lecho fluidizado a escala de laboratorio. Permitiría realizar desactivaciones a escala más pequeña de catalizadores para ser evaluados en la unidad de MAT lecho fluidizado.

Las principales deficiencias de la unidad de desactivación Lecho Fijo se encuentran en:

- *Formación de canales a través del lecho que no permiten que todo el catalizador se desactive en forma homogénea.*
- *No reproduce el comportamiento de metales en la Unidad Industrial.*

Con estos dos diseños se pretende mejorar los procesos de elección de catalizador y de desactivación de los mismos, para conseguir aproximarse en las “plantas piloto” a los resultados a nivel de refinería.

Para conseguir estos objetivos se contó en todo momento con la última tecnología disponible y con innumerables medios para realizar ensayos, cálculos, medidas...tanto en el laboratorio como en la planta piloto. Además, Repsol YPF cuenta con un gran equipo de documentación que contribuyó al aprendizaje exhaustivo de la materia que se trataba.

La realización de las actividades de este proyecto fue tutelada por D. Rubén Miravalles Gutiérrez y Dña. María Nieves Álvarez de Rocío. La dirección académica por parte de la Universidad Carlos III la realizó el profesor D. Antonio Acosta Iborra.



Figura 1.2: Refinería de Repsol YPF en Escombreras (Cartagena).

Fuente: SCT-MAT Grace.PPT

2. INTRODUCCIÓN

2.1. PROCESO DE CRAQUEO

El Craqueo o Cracking es un proceso químico por el cual un compuesto químico, normalmente orgánico, se descompone o fracciona en compuestos más simples.

Es un proceso usado en la industria petrolera para reducir el peso molecular de hidrocarburos mediante la ruptura de enlaces moleculares. El craqueo es llevado a cabo por métodos térmicos, catalíticos, o hidrocracking.

El craqueo térmico depende de un mecanismo de radicales libres para causar ruptura de enlaces de carbono-carbono del hidrocarburo y una reducción en el tamaño molecular, con la formación de olefinas, parafinas, y algunos aromáticos. Las reacciones laterales como la saturación radical y la polimerización se controlan regulando las condiciones de reacción. En craqueo catalítico, se forman los iones carbonio en una superficie del catalizador, donde se producen rupturas de enlaces, isomerizaciones, intercambios de hidrógeno, olefinas, isoparafinas, isoolefinas, y aromáticos. El hidrocracking, prácticamente un recién llegado a la industria, se basa en la formación catalítica de radicales de hidrógeno para romper enlaces de carbono-carbono y enlaces olefínicos saturados. El hidrocracking convierte intermedios y destilados de alto punto de ebullición a destilados intermedios, altos en parafinas y bajos en cíclicos y olefinas. El hidrocracking también causa la hidrodeshalquilación de componentes alquil-aril en pesados reformados para producir benceno y naftalina.

2.1.1. Craqueo Térmico

Éste es un proceso en el cual los enlaces carbono-carbono son rotos por la acción del calor solamente. Consiste esencialmente en la calefacción de cualquier fracción de petróleo a una temperatura a la cual la descomposición sustancial tiene lugar a través de un mecanismo térmico de radicales libres seguido de enfriamiento, condensación, y separación física de los productos de reacción.

Existe una gran variedad de procesos de refinería basados en la reacción térmica de craqueo. Difieren primordialmente en la intensidad de las condiciones térmicas y la alimentación manipulada.



Los procesos de craqueo térmico, desarrollados por vez primera en 1913, se basan en la destilación por calor de combustibles y aceites pesados, bajo presión, en grandes tambores, hasta que se rompen (dividen) en moléculas más pequeñas con mejores cualidades antidetonantes^[3].

2.1.1.1. Química del craqueo térmico

El crudo de petróleo es calentado hasta 750 a 900 ° C en ausencia de oxígeno y las moléculas se rompen en fragmentos para dar lugar a los radicales libres, los cuales inician el proceso y tienden a reacomodarse.

La reacción principal en craqueo térmico es todo lo contrario a la polimerización de radicales libres. En lugar de que compuestos pequeños con uniones covalentes de carbono-carbono se combinen para formar una cadena larga, se descomponen cadenas relativamente largas para dar compuestos con uniones covalentes de carbono-carbono.

Esto es debido a que es imposible formar polímeros por adición de radicales libres a temperaturas muy altas. Ésta reacción de despropagación es favorecida por el crecimiento de la cadena.

El primer método, que producía grandes cantidades de coque sólido sin valor, ha evolucionado hasta los modernos procesos de craqueo térmico, entre los que se cuentan la ruptura de la viscosidad, el craqueo en fase de vapor y la coquización.

2.1.1.2. Ruptura de la viscosidad

La ruptura de la viscosidad es una forma suave de craqueo térmico que rebaja el punto de goteo de los residuos parafínicos y reduce bastante la viscosidad de la carga sin afectar a su límite de ebullición. El residuo de la torre de destilación atmosférica se descompone ligeramente en un calentador a la presión atmosférica.

Después se enfría con gasóleo refrigerante para controlar el exceso de craqueo y se destila por expansión instantánea en una torre de destilación. El alquitrán residual del craqueo térmico, que se acumula en el fondo de la torre de fraccionamiento, se somete a expansión instantánea a vacío en una torre rectificadora y el destilado se recicla.



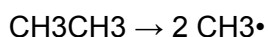
2.1.1.3. Craqueo en fase de vapor

El craqueo en fase de vapor produce olefinas mediante craqueo térmico de materiales con moléculas de hidrocarburos grandes, a presiones ligeramente superiores a la atmosférica y a muy altas temperaturas. El residuo de craqueo se mezcla para obtener combustibles pesados. Normalmente, la nafta producida por este método contiene benceno, que se extrae antes del hidrotratamiento.

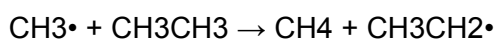
En el craqueo térmico en fase vapor se utilizan temperaturas elevadas. Puede observarse un proceso global de desproporción, donde los productos "ligeros" se forman a partir de moléculas más pesadas que se condensan y son desprovistas de hidrógeno.

Durante el craqueo en fase vapor tienen lugar un gran número de reacciones químicas, la mayoría de ellas basadas en radicales libres. Las reacciones producidas son:

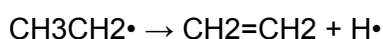
Las reacciones de iniciación, donde una simple molécula se rompe en dos radicales libres. Sólo una pequeña fracción de las moléculas de la alimentación realmente experimentan iniciación, pero estas reacciones son necesarias para producir los radicales libres que conducen el resto de las reacciones. En el craqueo en fase vapor, la iniciación normalmente tiende a romper un enlace químico entre dos átomos de carbono, en vez del enlace entre un carbono y un átomo de hidrógeno:



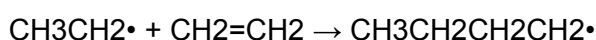
Abstracción del Hidrógeno, donde un radical libre extrae un átomo de hidrógeno de otra molécula, transformándose la segunda molécula en un radical libre:



Descomposición del radical, donde un radical libre se rompe en dos moléculas, una un alqueno, y otra un radical libre. Este es el proceso que da como resultado la producción de alquenos en el craqueo en fase vapor:



Adición del radical, el inverso de la descomposición de radicales, en el cual un radical reacciona con un alqueno para formar un radical libre. Estos procesos están involucrados en la formación de productos aromáticos que resultan cuando se usan alimentaciones de pesados:



Reacciones de terminación, las cuales ocurren cuando dos radicales libres reaccionan entre sí para producir productos que no son radicales libres. Dos formas comunes de

terminación son recombinación, donde los dos radicales libres se combinan para formar una molécula más grande, y la desproporción, donde un radical transfiere un átomo de hidrógeno a otro, dando un alqueno y un alcano:

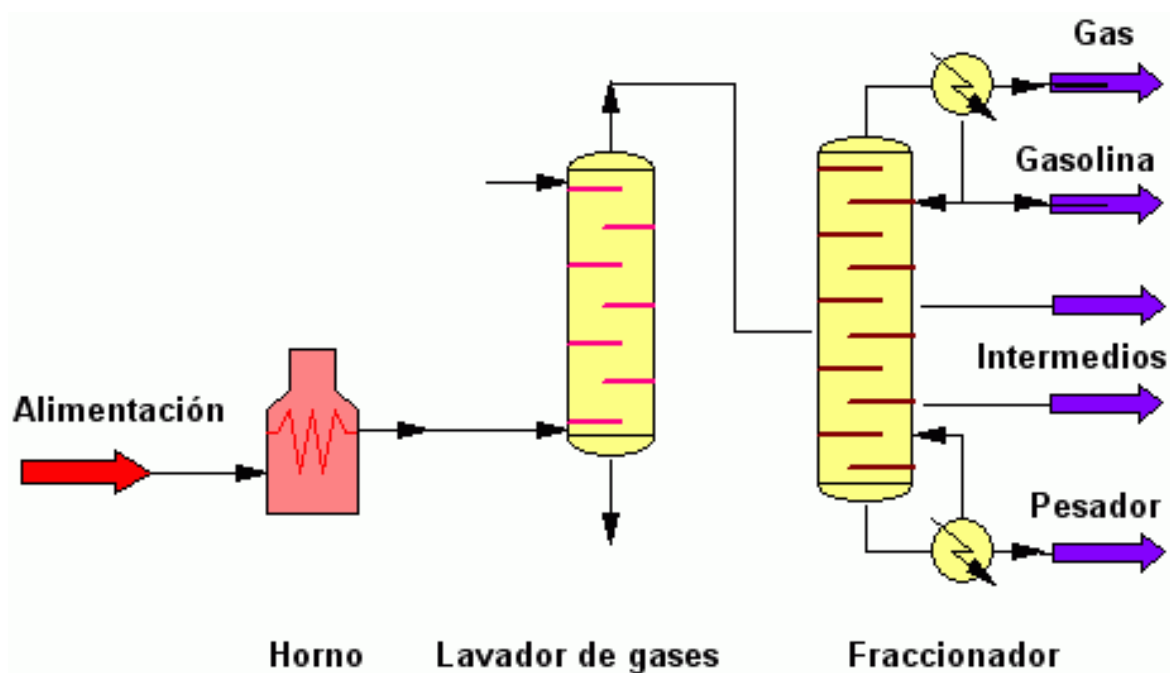
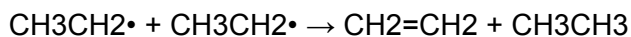
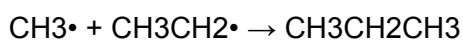


Figura 2.1. Diagrama simplificado del proceso de craqueo térmico en fase vapor.

Fuente: FCC Technology Seminar. REPSOL YPF La Coruña, 1 y 2 de diciembre 2004

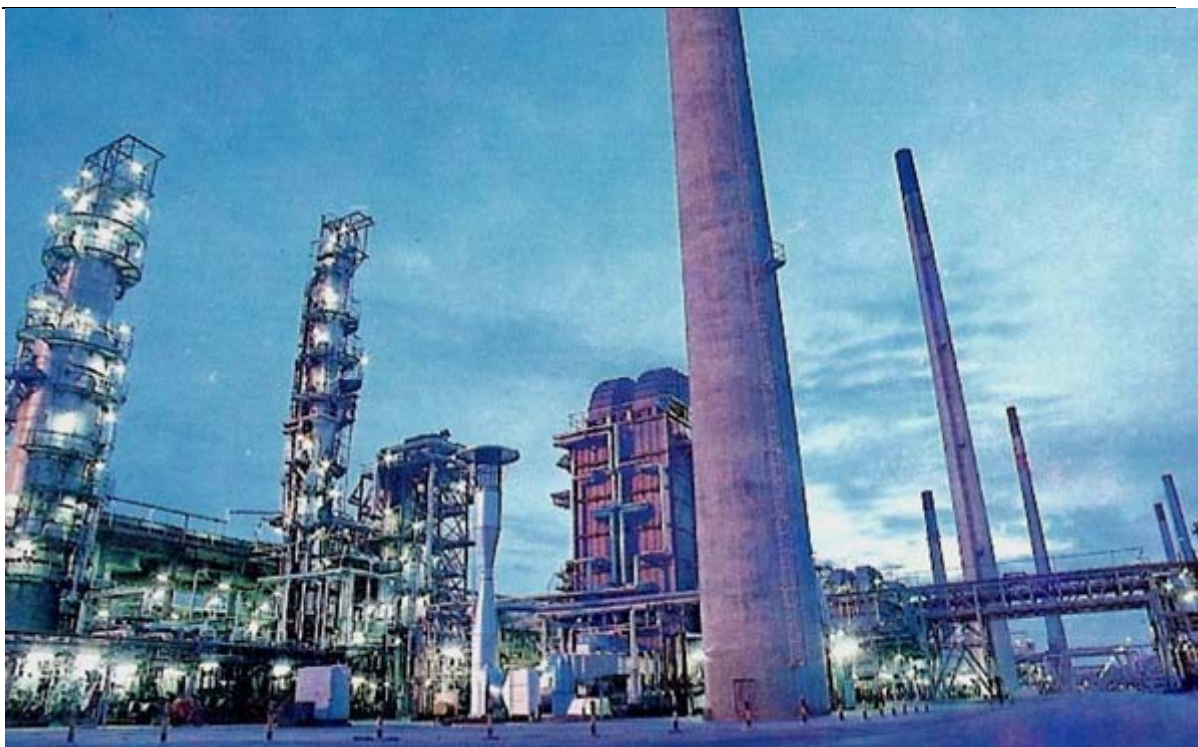


Figura 2.2. Planta de craqueo térmico de la refinería de Repsol-YPF de Tarragona.

Fuente: www.repsolypf.com

2.1.1.4. Coquización

La coquización es una forma enérgica de craqueo térmico utilizada para obtener gasolina de destilación directa (nafta de coquificador) y diversas fracciones de destilación intermedia, que se utilizan como materiales para craqueo catalítico. Por este proceso, el hidrógeno de la molécula de hidrocarburo se reduce de forma tan completa, que el residuo es una forma de carbono casi puro, denominado coque. Los dos procesos de coquización más comunes son la retardada y la continua (por contacto o líquida), que dependiendo del mecanismo de reacción, el tiempo, la temperatura y el crudo de partida, producen tres tipos de coque: esponjoso, alveolar y cristalizado en agujas.

Coquización retardada. En la coquización retardada, primero se carga el material en un fraccionador para separar los hidrocarburos más ligeros y después se combina con el petróleo pesado reciclado. El material pesado pasa al horno de coquización y se calienta hasta altas temperaturas a bajas presiones para evitar la coquización prematura en los tubos del calentador, produciendo así una vaporización parcial y un craqueo suave. La mezcla de líquido y vapor se bombea desde el calentador a uno o más tambores de coque, donde el material caliente permanece aproximadamente 24 horas (retardo) a bajas presiones hasta que se descompone en productos más ligeros. Cuando el coque



alcanza un nivel predeterminado en el tambor, el flujo se desvía a otro tambor para mantener la continuidad de la operación. El vapor procedente de los tambores se devuelve al fraccionador para separar el gas, la nafta y los gasóleos, y reciclar los hidrocarburos más pesados a través del horno. El tambor lleno se trata con vapor para eliminar los hidrocarburos no craqueados, se enfría mediante inyección de agua y se decoquiza mecánicamente por medio de un tornillo sin fin que asciende desde el fondo del tambor, o hidráulicamente, rompiendo el lecho de coque con agua a alta presión proyectada desde un cortador rotativo.

2.1.1.4.1. *Coquización continua*

La coquización continua (por contacto o líquida) es un proceso de lecho móvil que opera a presiones menores y temperaturas más altas que la coquización retardada. En la coquización continua se efectúa un craqueo térmico utilizando calor transferido de las partículas de coque calientes recicladas a la carga situada en un mezclador radial, llamado reactor. Se toman los gases y vapores del reactor, se enfrían para impedir que continúe la reacción y se fraccionan. El coque de la reacción entra en un tambor de compensación y se eleva hasta un alimentador y clasificador donde se separan las partículas de coque más grandes. El coque restante cae en el precalentador del reactor para ser reciclado con la carga. El proceso es automático, dado que hay un flujo continuo de coque y carga, y la coquización tiene lugar tanto en el reactor como en el tambor de compensación.

2.1.2. **Hydrocracking**

El Hydrocracking puede aumentar el rendimiento de componentes de gasolina, así como también puede ser usado para producir destilados ligeros. No produce residuos, sólo aceites ligeros. Hydrocracking es craqueo catalítico en presencia de hidrógeno. El hidrógeno adicional satura, o hidrogena, los enlaces químicos de los hidrocarburos craqueados y crea isómeros con las características deseadas. Hydrocracking es también un proceso de tratamiento, porque el hidrógeno se combina con contaminantes como azufre y nitrógeno, permitiendo ser eliminados.

La alimentación de gasóleo es mezclada con hidrógeno, caliente, y es enviado a una vasija del reactor con un catalizador de lecho fijo, dónde toma lugar el craqueo y la hidrogenación. Los productos son enviados a un fraccionador para ser separados. El hidrógeno es reciclado. El residuo de esta reacción es mezclado nuevamente con hidrógeno, recalentado, y es enviado a un segundo reactor para más craqueo bajo presiones y temperaturas superiores.

Además de nafta craqueada para hacer gasolina, el hydrocracking produce gases ligeros útiles para combustible en la refinería, o la alquilación así como también los componentes para aceites combustibles de alta calidad, aceites de lubricante y los insumos petroquímicos.

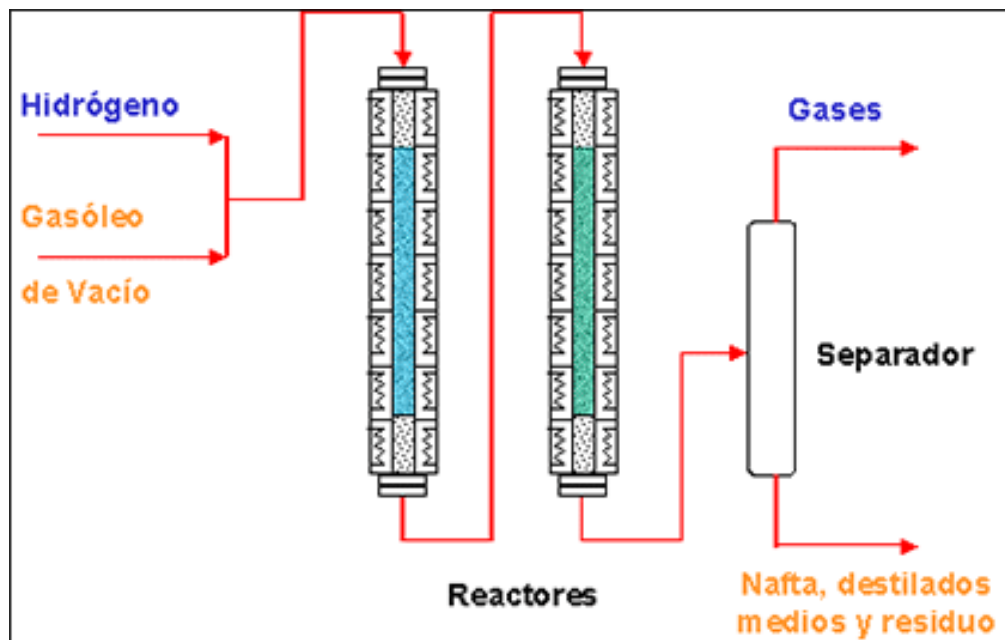


Figura 2.3. Proceso de Hydrocracking. Fuente: Guía de FCC. Grace Davison

2.1.3. Craqueo Catalítico

2.1.3.1. Antecedentes del Craqueo Catalítico

El antecedente más destacable del proceso de FCC fue el intento de convertir crudo pesado en gasolina mediante el uso de craqueo térmico, cuyo primer proceso de uso comercial exitoso fue el proceso Burton, patentado por el Dr. W.M. Burton de la Compañía Standard Oil de Indiana en 1910. El proceso clásico de craqueo térmico produce bajos rendimientos y gasolina de bajo octanaje. Esto puede mejorarse añadiendo compuestos que lo incrementen, pero este tipo de gasolinas contiene diolefinas las cuales forman gomas al ser almacenadas.

En el año 1934 la propuesta de Whitmore de que los sitios ácidos son centros activos para el craqueo de hidrocarburos y que se podría obtener más gasolina con una mayor proporción de productos ramificados y mayor octanaje, mediante el empleo de un catalizador sólido, representó el punto de partida del craqueo catalítico.

La primera aplicación comercial del craqueo catalítico comenzó en 1937 con el proceso de Houdry de Lecho Fijo.

En este proceso un Diesel fue craqueado catalíticamente sobre una monmorillonita a presión atmosférica y 450°C; sin embargo, el mismo presentó dos grandes desventajas: la ineficiencia del sistema y un catalizador de muy baja actividad que además producía grandes cantidades de coque y gas seco.

El proceso requirió de grandes modificaciones y fue mejorando con la introducción de lechos cautivos y luego con los fluidizados, estos últimos fueron los precursores de los reactores de bajo tiempo de contacto conocidos como *Riser*.

Los catalizadores también fueron avanzando en forma paralela al proceso. En 1954 Davison prueba en reactores de lecho cautivo un catalizador basado en sílica- alúmina con un contenido en peso del 25% de aluminio, el cual demostró poseer una mayor actividad y una buena estabilidad hidrotérmica. Sin embargo, la verdadera revolución en catalizadores lo constituyó el descubrimiento de las *zeolitas* X e Y, las cuales son mucho más activas y selectivas a gasolina que cualquier otro catalizador amorfo de sílica - alúmina. Otro factor influyente en el mejor desempeño de los catalizadores lo constituyó la introducción de las tierras raras intercambiadas dentro de la zeolita, con lo cual se

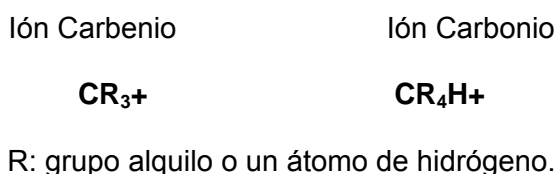


marcó el punto de partida del efecto sinérgico entre el proceso y el diseño del catalizador que quedó establecido finalmente como la tecnología FCC.

2.1.3.2. *Mecanismos de las Reacciones Catalíticas*

El mecanismo que rige el craqueo catalítico de hidrocarburos implica la formación de intermediarios de especies orgánicas cargadas positivamente, llamadas carbocationes. Esta idea fue aplicada a las reacciones de craqueo sobre catalizadores de sílica – alúmina amorfa y más recientemente sobre catalizadores de zeolita.

La teoría original, frecuentemente llamada la teoría del *ión carbonio*, ha sido posteriormente refinada diferenciándose los iones carbonio de los iones carbenio. Los iones carbonio y carbenio pueden representarse de la siguiente manera:



2.1.3.2.1. *Formación y reacciones de los iones Carbenio y Carbonio*

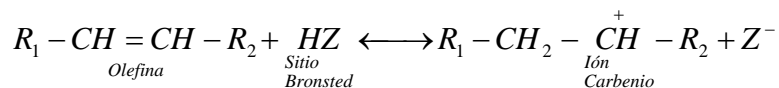
2.1.3.2.1.1. Iones Carbenio

Se cree que los iones carbenios se forman por la adición de un protón (H^+) a una olefina o por la remoción de un ión hidruro (H^-) de una parafina. Estas reacciones son originadas por el catalizador de craqueo.

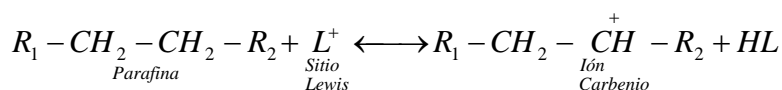
Los catalizadores de craqueo contienen sitios activos para proporcionar protones o extraer iones hidruros. Los sitios ácidos de Bronsted (donantes de protones) del catalizador de craqueo, proporcionan los protones y los sitios ácidos del tipo Lewis, eliminan o abstraen el ión hidruro.

Paso de iniciación:

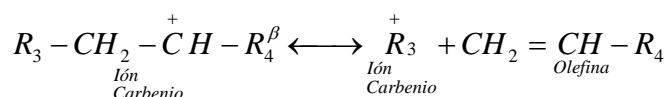
Protonación



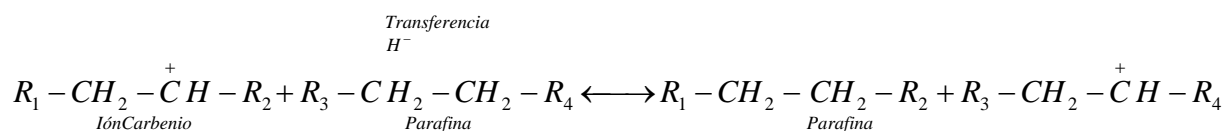
Abstracción de H⁺



Paso de craqueo: (Escisión β)



Paso de propagación:



El ión carbenio formado de la parafina larga, está libre de ir hacia reacciones adicionales resultando en la posterior reducción del tamaño.

El ión carbenio, previamente formado, se transforma por una escisión β (separación del enlace C-C en posición β al carbono con la carga positiva) a una olefina y a un nuevo ión carbenio.

El nuevo ión Carbenio puede reaccionar con otra molécula de parafina y continuar la reacción. El final de la reacción se produce cuando:

- El ión carbenio pierde un protón en el catalizador y se convierte en una olefina.
- El ión carbenio toma un hidruro de un donador, tal como coque, y se convierte en una parafina.

Así, cuando la reacción se propaga, se producen olefinas y parafinas cortas provenientes de la carga original de gran tamaño molecular, por la acción intermediaria de los iones Carbenios.

2.1.3.2.1.2. Iones Carbonio

Se ha propuesto una reacción mono-molecular para el craqueo de parafinas, donde el intermediario es un ión carbonio, el cual es formado antes y es convertido a ión carbenio y una parafina, o a hidrógeno y un ión carbenio:

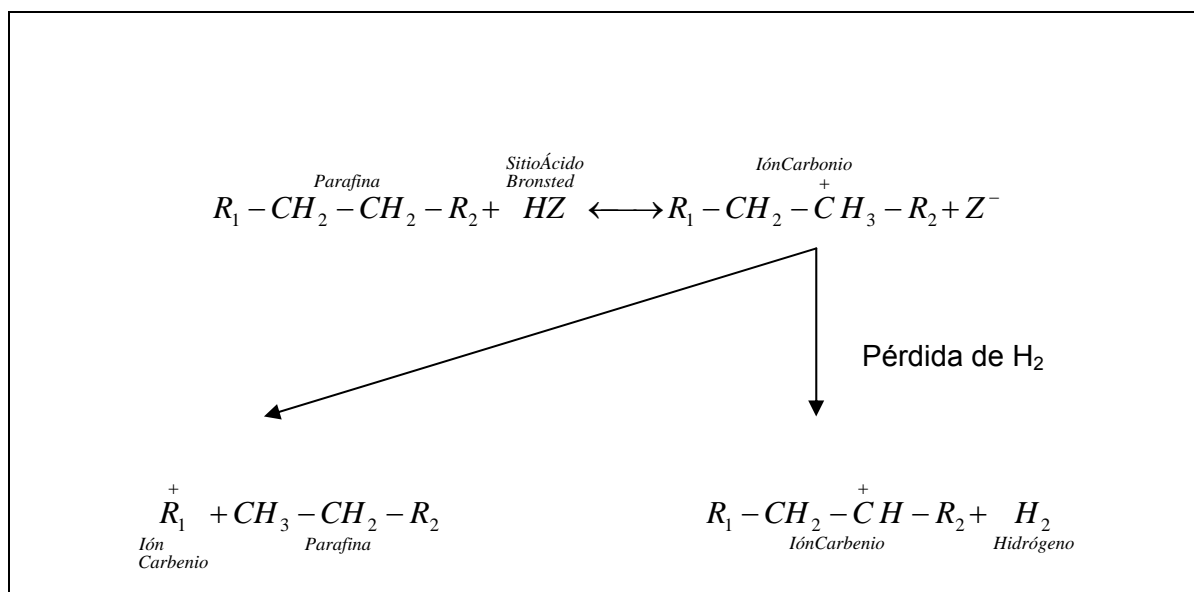


Figura 2.4. Reacción para el craqueo de parafinas. Fuente: GRACE Davison. Guía para Craqueo Catalítico Fluidizado. Parte 1 y 2. 1993. W. R. Grace & Co.-Conn.

Esta reacción es favorecida por temperaturas superiores a 500°C, baja conversión y baja presión parcial de hidrocarburo.

El craqueo de olefinas es más sencillo que el de parafinas, ya que las olefinas se convierten más fácilmente a carbocationes. La teoría del ión carbonio o carbocatión describe las reacciones complejas que ocurren en el craqueo catalítico de las cargas de petróleo. Es importante resaltar que durante el craqueo de hidrocarburos puede ocurrir otro tipo de reacciones, lo que estará determinado por las condiciones de reacción, catalizador y aditivos empleados.

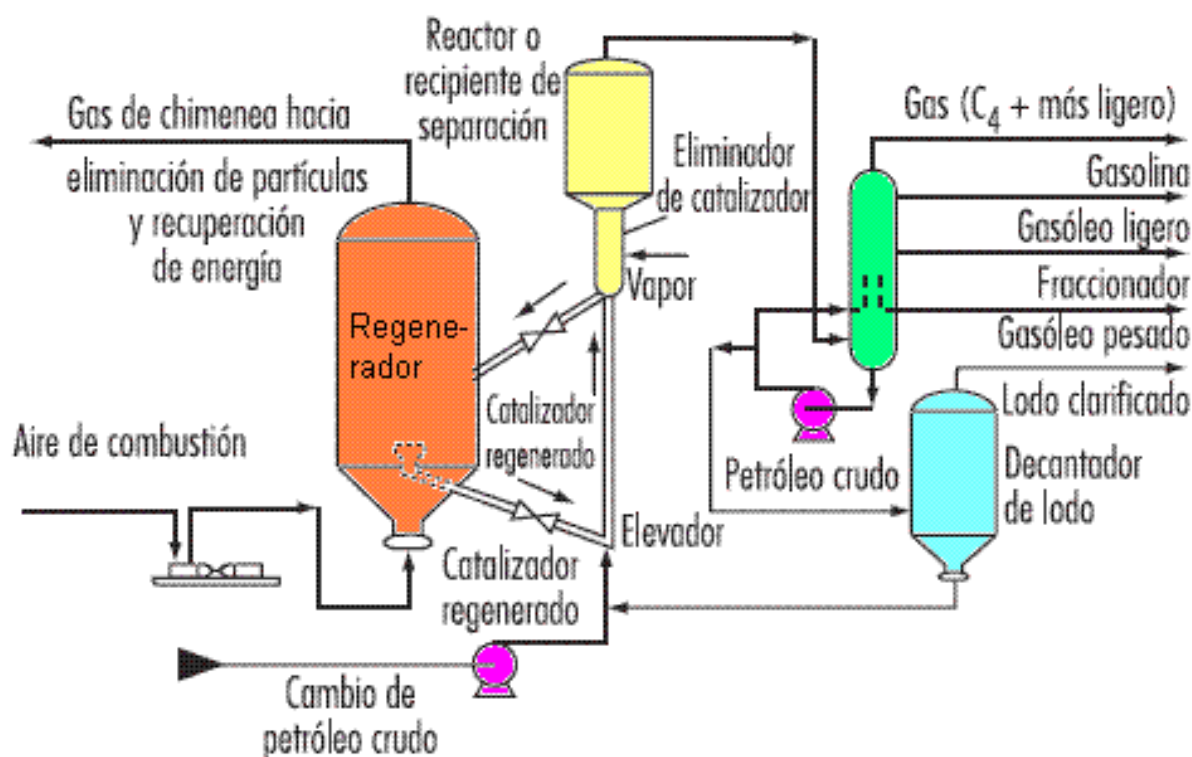


Figura 2.5. Esquema del proceso de craqueo catalítico. Fuente: Sadeghbeigi, R. "Fluid Cracking Catalytic Handbook" Butterworth-Heinemann 2ª Edición 2000

En la siguiente tabla se observan las posibles reacciones que pueden ocurrir en el craqueo catalítico.

Tabla 2.1. Reacciones producidas en craqueo catalítico

PRODUCTOS	SUBPRODUCTOS	PRODUCTOS TERCARIOS
Parafinas	Parafinas+Olefinas	
Olefinas	Olefinas GLP	
	Olefinas ramificadas	Aromáticos
	Parafinas	
	Coque	
Nafténicos	Olefinas	
	Cicloolefinas	Aromáticos
	Otros nafténicos	
Aromáticos		

2.2. PROCESO DE CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO (FCC)

Las unidades de FCC proveen una gran cantidad del volumen total empleado en el *pool* de gasolina final de las refinerías. En el informe anual de la *National Petroleum Refining Association* (NPRA) de 2004 se indica que aproximadamente el 41% del volumen total de la gasolina producida en las refinerías de los Estados Unidos proviene de las unidades de FCC, y un 12% en volumen adicional se produce en las unidades de alquilación cuya alimentación procede del gas producido en FCC.

Las unidades de FCC ocupan un lugar muy importante dentro de las refinerías debido al bajo costo relativo que presentan, al compararlas con otras unidades, en la conversión de cortes pesados a productos livianos más valiosos. Por lo general se operan para producir grandes cantidades de gasolina, pero también pueden producir, de acuerdo a



los requerimientos, grandes unidades de C_3 's y C_4 's, para ser utilizados como combustibles en el hogar o para alimentación de las plantas petroquímicas en la producción de olefinas. El craqueo catalítico es el principal proveedor de olefinas empleadas en las unidades de alquilación.

La flexibilidad de las unidades de FCC consiste en poder procesar diferentes tipos de carga de diferentes calidades, realizando ajustes convenientes en las condiciones de operación y en el catalizador a emplear. La única unidad que compite con la unidad de FCC es la unidad de *Hidrocraqueo*, cuyos costos de inversión, sólo en la planta de hidrógeno necesaria para el proceso, son dos veces el de la unidad de FCC.

En la unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado la alimentación precalentada entra en la parte inferior del tubo vertical que conduce al reactor o cámara de reacción, donde encuentra una corriente de catalizador regenerado proveniente del regenerador. El catalizador caliente vaporiza toda la alimentación y la descompone parcialmente. Los vapores formados transportan el catalizador en estado de suspensión y fluyen hacia arriba, a lo largo del tubo elevador, hacia el reactor donde tienen lugar parte de las reacciones de craqueo. En la parte superior del tubo elevador hay un distribuidor especial que dirige el catalizador arrastrado hacia abajo, hacia el lecho reactor. El propósito de este distribuidor es separar el catalizador de los vapores lo más rápidamente posible, y distribuir éstos últimos de forma pareja sobre la sección transversal del lecho, que es un catalizador asentado encima de la rejilla del reactor.

El craqueo de los vapores de hidrocarburos ocurre a medida que asciende por el tubo elevador, en la cámara y a través del lecho formado por el catalizador particulado, cuando se inyecta carga por la parte inferior del reactor. Como resultado de las reacciones de craqueo, se deposita sobre el catalizador material de hidrocarburos pesados, principalmente carbón. Esto hace que el catalizador sea menos activo y no pueda realizar su función satisfactoriamente si no es regenerado.

Los vapores craqueados ascienden hacia la parte superior del reactor, llamada espacio de vapores, arrastrando catalizador hasta la entrada de los ciclones separadores donde, formándose un denso remolino cuya estabilidad depende del tamaño y densidad de las



partículas y de la velocidad y densidad del vapor, se separan los vapores y el catalizador gastado.

Las partículas de catalizador gastado o usado son más pesadas que las del regenerador y así, bajo condiciones controladas, son separadas en los ciclones y caen hacia el lecho vía los llamados tubos bajantes. Los vapores son conducidos a un sistema de fraccionamiento, compuesto de una columna de fraccionamiento y una separadora de gases.

Con la finalidad de mantener la actividad requerida en el reactor, el catalizador gastado fluye continuamente desde el reactor al despojador utilizando vapor como medio de transporte.

En el despojador, todos los hidrocarburos contenidos dentro de los poros del catalizador, son despejados con vapor de baja presión, minimizando así las pérdidas de hidrocarburos. El vapor usado en el tubo elevador y en el lecho despojador extrae la mayor parte de los hidrocarburos adheridos al catalizador. El catalizador se asienta en el lecho del despojador, el cual se mantiene fluidizado por inyección de vapor.

El catalizador usado y despojado fluye por gravedad y diferencia de presión al regenerador. Mediante un compresor se suministra aire al regenerador, que se distribuye a través de su sección transversal. Parte del carbón depositado sobre el catalizador se quema bajo condiciones de combustión precisamente controladas en el lecho del regenerador, y así es restaurada la actividad del catalizador.

Los gases calientes de la combustión del carbón, arrastrando catalizador, pasan por ciclones de dos etapas que separan el catalizador. Estos gases de combustión, debido al contenido relativamente alto de monóxido de carbono (CO) y al calor sensible de los mismos, son aprovechados para generar vapor en la llamada caldera CO, donde se lleva a cabo la combustión del CO al CO₂, utilizando el calor generado para la producción de vapor de media presión (vapor MP).



Como la unidad está térmicamente equilibrada, no existen enfriadores de catalizador, así que se transfiere un flujo continuo de catalizador regenerado desde el regenerador hasta la parte inferior del reactor para repetir el proceso de regeneración descrito.

En el proceso que se ha descrito las partículas del catalizador se reducen de tamaño por efectos del choque entre ellas. Las partículas más finas tienden a salir arrastradas con los productos obtenidos del proceso; esta es la razón por la que se instalan ciclones en las partes altas de las cámaras de reacción y despojamiento. Estos ciclones despojan gran parte de las partículas de catalizador presentes, sin embargo, todavía quedan partículas aún más finas que no pueden ser eliminadas de esta manera y que, finalmente son separadas, junto con el aceite residual.

En este proceso el catalizador desempeña tres funciones:

- Promover las reacciones de craqueo.
- Transportar el carbón desde el reactor hasta el regenerador para ser quemado.
- Transportar el calor desde el regenerador hasta el reactor para mantener el equilibrio térmico de la unidad.

El catalizador se mantiene en continua circulación fluida mediante la inyección de aire y de vapor de agua.



Figura 2.6. Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado. Partes de la instalación:
 1.Despojador del reactor. 2. Salida del regenerador. 3. Catalizador. 4. Regenerador inferior.5. Regenerador superior. 6. Catalizador

Fuente: <http://www.albemarle.com>



Como se ha señalado anteriormente, los productos de la reacción de craqueo, es decir, los vapores provenientes de la parte superior del reactor y del despojador, junto con pequeñas cantidades de catalizador arrastrado, se conducen a la parte inferior de la torre de fraccionamiento. En esta parte, llamada sección de enfriamiento, los vapores calientes se enfrían por un reciclo de combustible lodoso (llamado combustible lodoso o lechada porque todavía contiene catalizador arrastrado). Los vapores se condensan parcialmente, el condensado (lechada) desciende al fondo de la columna y pasa a un separador donde el aceite es separado y enfriado, devolviéndose a la parte superior de la sección de enfriamiento para que actúe el líquido refrigerante y lave el catalizador arrastrado por los vapores hacia el fondo de la torre.

La parte superior de la torre fraccionadora actúa como una columna normal de destilación. Generalmente, se sacan dos cortes laterales, vía despojadores, el aceite reciclo liviano (ARL) y el aceite reciclo pesado (ARP). Estos aceites reciclo hierven en el rango del gasóleo, 200 – 375 °C (392 – 717 °F), pero no son catalogados como gasóleos, debido a que en muchos casos no son adecuados para combustible diesel. Parte de estos aceites se utiliza como material de reciclo y pueden ser hidrodesulfurados.

Los vapores de la parte superior de la fraccionadora pasan a un sistema de recuperación de productos ligeros, donde se condensan parcialmente. Si la fracción gaseosa tiene que separarse en cierto número de componentes puros (lo que generalmente es el caso si hay plantas químicas en la refinería), este sistema incluye una gran unidad de destilación de gases. La destilación del gas como tal es imposible; en consecuencia, los vapores incondensables procedentes del reactor se comprimen a 20-25 atmósferas, a cuya presión la mayoría de los gases se encuentran en estado líquido.

En esta unidad recuperadora de gases, se separan los incondensables mediante absorción, se estabiliza la nafta y se separa el PP (Propano – Propileno) del BB (Butano – Butileno) por evaporación.



Los principales productos obtenidos en el proceso de craqueo catalítico son: gases, naftas y aceites reciclo.

En la siguiente tabla se muestra un breve resumen de los productos obtenidos y sus usos.

Tabla 2.2. Principales productos del proceso de craqueo catalítico y sus usos.

Producto		Uso
Gases	Gas seco	Usado principalmente como gas combustible en la refinería.
	Propano/Propileno (PP)	Rico en olefinas. Es enviado a la planta de tratamiento DEA (dietanolamina). Puede inyectarse al sistema de gas combustible.
	Butano/Butileno (BB)	Alimentación de la planta de alquilación. Puede usarse como componente de gasolina de motor o dirigirse al sistema de gas combustible.
Naftas	Nafta Catalítica	Es enviada a la planta de tratamiento Merox.
	Liviana (LCC)	Las naftas, después de haber sido tratadas para eliminar las impurezas, se utilizan como componentes de gasolinas.
	Nafta catalítica	
	Pesada (HOUK)	
Aceites de reciclo (gasóleos de conversión)	Aceite de reciclo liviano (ARL)	Puede enviarse a: plantas de hidrodesulfuración y de hidrotratamiento, sistema general de diluyente, almacenaje de gasóleo y almacenaje de mezclas de aceites combustibles.
	Aceite de reciclo pesado (ARP)	Enviado al sistema general de diluyente o al sistema de aceite combustible.
	Aceite lodoso (lechada)	Enviado al sistema general de diluyente o al sistema de aceite combustible.
Gases de combustión	Son producidos por el regenerador y enviados a la caldera CO para la regeneración de vapor de media presión. De estos gases se aprovecha el CO como combustible.	



Figura 2.7: Planta de Craqueo Catalítico de la refinería de Repsol YPF en Tarragona Fuente: www.albermale.com

2.3. CATALIZADOR FCC

El catalizador de FCC es el corazón del proceso. Los desarrollos tecnológicos en la ingeniería del proceso van de la mano con los nuevos descubrimientos y mejoras que se han realizado en el área de catalizadores.

Es un polvo fino y poroso formado por micro esferas, compuesto por óxidos de silicio y aluminio y otros elementos como sodio y tierras raras, caracterizado por su fuerte acidez y que tiene un comportamiento de un fluido cuando se airea.

En los inicios del proceso de FCC, el catalizador era un compuesto de sílice – alúmina amorfo, que contenía alrededor del 13% de alúmina. En 1950 se introdujo un catalizador más activo con un 25% de alúmina. A principio de los años 60 con la introducción de los tamices moleculares, *las zeolitas*, se aceleró el desarrollo en el diseño de las unidades para tomar ventaja de las altas actividades y selectividades de los nuevos catalizadores. El componente amorfo de los catalizadores originales se mantuvo para servir de matriz a la zeolita. Otro desarrollo importante en el catalizador de FCC fue la invención de la zeolita *ultraestable Y* (USY) por Grace Davison en 1964. La USY es sin duda la zeolita más utilizada en los catalizadores de craqueo fluidizado y se produce bajo técnicas de manufactura especiales que aumentan el radio atómico de la estructura silicio/aluminio de la zeolita estándar. La zeolita resultante es más resistente a la desactivación en la unidad (más estable). Posteriormente se descubrió que las zeolitas USY sin tierras raras mejoran el octanaje de la gasolina craqueada^[4].

2.3.1. Tamaño de particular de catalizador

Para conseguir una buena fluidización y unas buenas propiedades de transporte, el catalizador de craqueo se fabrica en forma de polvo fino con un diámetro promedio de partícula de 65 a 80 μm . Las partículas más pequeñas de 40 μm se pierden como finos, lo cual incrementa el costo del catalizador y sus problemas de contaminación ambiental. Las partículas mayores de 120 μm causan problemas de fluidización. Los fabricantes de catalizador pueden ajustar la distribución de tamaño de partícula para una unidad particular FCC.

2.3.2. Catalizador fresco y catalizador de equilibrio

El catalizador fresco de craqueo fluidizado es el catalizador tal como se fabrica y se vende. El catalizador de equilibrio es el que circula por la unidad. Como indica su nombre, el catalizador de equilibrio ha alcanzado su equilibrio estacionario con el ambiente de la unidad de craqueo. Cuando el catalizador se equilibra, los contaminantes de la carga se depositan sobre él y éste está expuesto a las severas condiciones de operación del regenerador. El catalizador de equilibrio pierde actividad y selectividad y también sufre algunos cambios físicos, como la disminución del área superficial y la reducción del tamaño de la celda unidad.

La distribución del tamaño de partícula del catalizador fresco difiere de la del catalizador de equilibrio, ya que a los finos del catalizador fresco se suman los finos generados por atrición de las partículas mayores de catalizador durante el proceso de craqueo. Las pérdidas de catalizador, las altas tasas de reposición o de adición de catalizador fresco y las emisiones de finos pueden reducirse si el catalizador tiene un adecuado tamaño de partícula, alta densidad y una alta resistencia al desgaste.

Tabla 2.3. Propiedades físicas del Catalizador fresco y de equilibrio.

Propiedad	Catalizador Fresco	Catalizador Equilibrio
Área Superficial (m ² /g)	320	150
Cristalinidad zeolita (%)	21,0	11,6
Unidad de celda (nm)	2,460	2,426

Fuente: Datos de Laboratorio de Craqueo Catalítico 2. "Intevep".

2.3.3. Composición de catalizador de FCC

Los catalizadores de craqueo fluidizado comprenden un número de componentes cada uno de los cuales está diseñado para mejorar el comportamiento total del catalizador. Algunos de ellos influyen en la actividad y selectividad del catalizador. Otros, afectan a la integridad de la partícula y las propiedades de retención del catalizador.

Los componentes de los catalizadores, sintetizados por los fabricantes, pueden variar en clase y cantidad. Además del silicio, aluminio y pequeñas cantidades de otros elementos, los catalizadores contienen sodio y generalmente tierras raras.

Un catalizador moderno de FCC tiene cuatro componentes principales:

- Zeolita
- Matriz
- Aglutinante
- Soporte

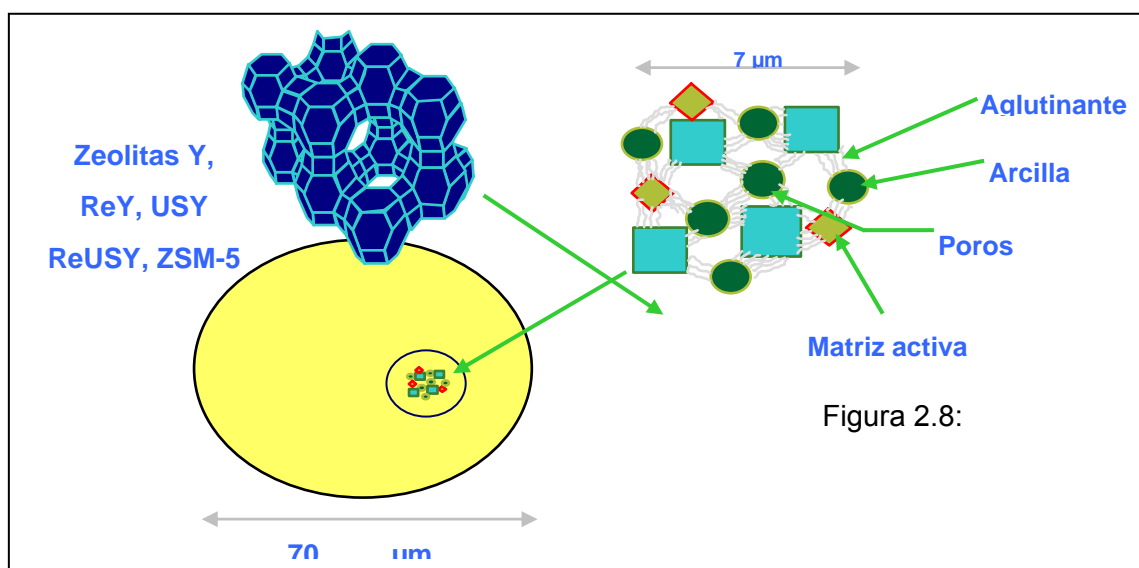


Figura 2.8:

Figura 2.8. Composición del catalizador. Fuente: Wallengstein, D; Haas, A.; Harding, R.H.; "Latest developments in microactivity testing: influence of operational parameters on the performance of FCC catalysts"

2.3.3.1. Zeolita

La zeolita que se utiliza en FCC es la faujasita, la cual representa el ingrediente principal. Su función es proveer el craqueo selectivo y gran parte de la actividad. De la calidad y naturaleza de la zeolita depende en gran parte el rendimiento del catalizador.

2.3.3.1.1. Estructura de la zeolita

La zeolita puede definirse como un polímero inorgánico cristalino compuesto por redes de tetraedros formados por AlO_4 y SiO_4 unidos por un oxígeno compartido.

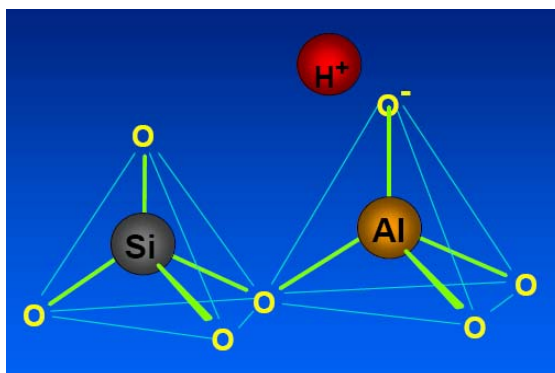


Figura 2.9: Tetraedros de AlO_4 y SiO_4 . Fuente: Wallengstein, D; Haas, A.; Harding, R.H.; “Latest developments in microactivity testing: influence of operational parameters on the performance of FCC catalysts”

Un cubo octaedro, llamado caja sodalita representa el bloque básico de construcción en la estructura de la zeolita. Cuando dos cajas sodalitas se unen en un modo tetraédrico mediante átomos de oxígeno en las caras hexagonales se obtiene la estructura reticular tridimensional rígida de la faujasita, con un sistema de canales porosos uniforme que suministra un gran área superficial interna que oscila entre 500 y 800 m^2/g .

Una consecuencia de la configuración atómica de la faujasita es la existencia de un patrón periódico de poros grandes y pequeños orientados de forma tetraédrica. Los poros grandes son conocidos como supercajas. Los poros más pequeños son los espacios internos vacíos de las cajas sodalitas y los prismas hexagonales, con un diámetro aproximado de 2,5 Å, y son generalmente inaccesibles para las moléculas grandes.

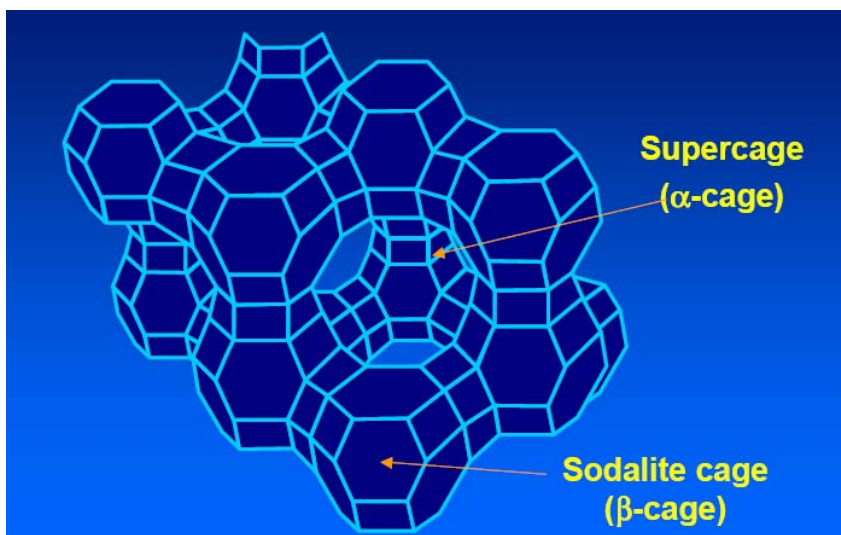


Figura 2.10: Estructura de la zeolita. Fuente: Wallengstein, D; Haas, A.; Harding, R.H.;
“Latest developments in microactivity testing: influence of operational parameters on the
performance of FCC catalysts”

2.3.3.1.2. Tipos de zeolita

Las zeolitas presentes en los catalizadores de FCC son versiones sintéticas de las faujasitas. Las principales zeolitas utilizadas son de Tipo X, Tipo Y, Tipo MFI y ZSM – 5. La zeolita Tipo X y Tipo Y tienen una estructura cristalina similar, pero la zeolita Tipo X posee una relación sílica/alúmina menor que la zeolita Tipo Y. La de Tipo X es mucho menos estable hidrotérmicamente que la de Tipo Y.

En los primeros catalizadores se utilizó la Zeolita de tipo X, pero actualmente todos los catalizadores de FCC contienen Zeolita tipo Y en alguna de sus variaciones. La



presencia de tierras raras en las zeolitas Y produce estabilidad y sitios ácidos más activos.

Las zeolitas tipo MFI (Mobil Five), de la familia pentasil, corresponden a zeolitas caracterizadas por un alto porcentaje de silicio. Su tamaño de poro, su alta resistencia térmica e hidrotérmica y su fuerte acidez dan a las zeolitas pentasil grandes posibilidades de aplicación, no sólo en la industria petrolera sino en la petroquímica y de química fina.

La zeolita ZSM – 5, por su parte, es utilizada por algunos refinadores para aumentar el octanaje de la gasolina y aumentar la producción de olefinas en el rango de C₃'s y C₅'s.

2.3.3.2. Matriz

El catalizador de FCC está constituido también por un componente matriz, adicional a la zeolita, ya que ésta última no es suficiente para garantizar un buen catalizador. La matriz sirve principalmente para reducir los fondos en los productos de las unidades de FCC debido al aumento del aceite de reciclo liviano (LCO) y otros productos ligeros. Tiene una pobre selectividad al coque y gas comparado con la zeolita. Una selección apropiada de la matriz disminuye cualquier efecto adverso.

Entre las funciones más importantes que desempeña la matriz se encuentran:

- *Transferencia de calor:* la matriz actúa como transporte de calor en la unidad FCC. La transferencia de calor es particularmente importante durante la regeneración de catalizador, para evitar la formación de puntos calientes sobre las partículas de zeolita, protegiéndola así de un colapso estructural debido a las altas temperaturas.
- *Trampa de Sodio:* Bajo las condiciones de severidad de la unidad, los iones de Sodio presentes en la zeolita pueden migrar de ésta a la matriz, impidiendo así que el resto de la zeolita colapse debido a la presencia de Sodio.



- *Efecto diluyente*: La matriz se utiliza para diluir las partículas de zeolita y así evitar reacciones consecutivas con lo que se disminuye la generación de gas y coque.
- *Difusión*: Una adecuada distribución de poros en la matriz ayuda a que los reactivos difundan a las partículas de zeolita y a que los productos salgan, evitando el sobrecraqueo.

2.3.3.3. Aglutinantes y soportes

El aglutinante o aglomerante sirve como un pegamento para mantener la matriz, la zeolita y el soporte unidos. El aglomerante puede tener o no actividad catalítica. La importancia del mismo se hace predominante con catalizadores que contienen altas concentraciones de zeolita.

El soporte es una arcilla incorporada al catalizador para diluir su actividad. Generalmente se utiliza Caolín.

Las funciones del aglomerante y del soporte son proveer resistencia física al catalizador, servir de medio de transferencia de calor y fluidización sobre los cuales se dispersa el componente más valioso: la zeolita.

2.3.4. Desactivación del catalizador de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC)

La desactivación o empobrecimiento se define como la pérdida de actividad con el tiempo. Los catalizadores de craqueo fluidizado se desactivan por el proceso de coquización que ocurre durante el craqueo, por los efectos de la regeneración y por los contaminantes de la carga. La desactivación puede ser temporal o permanente, dependiendo del tipo y causa del proceso de desactivación.

2.3.4.1. Desactivación térmica

La desactivación térmica del catalizador es una desactivación permanente que ocurre a muy altas temperaturas, causadas por alimentaciones reversas (la carga que accidentalmente se dirige al regenerador en lugar de dirigirse al *riser*) y la excesiva exposición al aceite de antorcha. Esta desactivación es más severa que la causada hidrotérmicamente. La pérdida de actividad es debida a la fusión de las estructuras activas del catalizador. Se detecta por la pérdida de volumen de los poros, área superficial y la formación de ciertas fases de alúmina.

2.3.4.2. Desactivación hidrotérmica

Este tipo de desactivación es causada por el vapor y también origina una pérdida de actividad permanente y es el mecanismo de pérdida de actividad prevalente durante el ciclo de regeneración. La desactivación hidrotérmica origina la desaluminización de la zeolita y subsecuente pérdida de la cristalinidad y área superficial, así como también el cambio de tamaño de poros y la reducción del área de la matriz.

2.3.4.3. Desactivación hidrotérmica

El coque es necesario en el proceso de FCC, porque proporciona el combustible necesario para atender todos los requerimientos de energía del proceso. Desafortunadamente, el coque causa la

disminución de actividad del catalizador tanto por el depósito sobre él mismo como por ser subproducto de la reacción de craqueo. Ésta es una pérdida de actividad temporal, durante el tiempo en que la carga está en contacto con el catalizador. Una vez que el coque es quemado en el paso de regeneración, la actividad intrínseca se recupera, a menos que ocurra una desactivación permanente por algún otro mecanismo.

2.3.4.4. Desactivación por los contaminantes de la carga

Todos los crudos contienen compuestos químicos indeseables que son perjudiciales para el equipo de procesamiento, catalizadores, productos refinados y el ambiente. Contaminantes tales como Níquel, Vanadio, Azufre y Nitrógeno están contenidos en los compuestos químicos contenidos en los crudos. Los reservorios de crudo están asociados usualmente con salmueras (aguas saladas) que contienen metales alcalinos y



metales de tierras alcalinas. Consecuentemente, Sodio, Calcio y Magnesio se encuentran en la mayoría de los crudos. El Potasio y el Bario se encuentran en menor extensión.

Los metales de las cargas de FCCU son depositados completamente en el catalizador de craqueo fluidizado durante las reacciones. El Vanadio y el Sodio causan una desactivación permanente del catalizador. El Nitrógeno es un veneno temporal.

Los contaminantes de las cargas tales como el Níquel, residuos de carbón y Azufre no están normalmente ligados con la desactivación de catalizadores. Sin embargo, pueden tener un gran impacto sobre la selectividad del catalizador, rendimiento y calidad del producto. El carbón Conradson (es un residuo función directa de los rendimientos de coque, gases y productos líquidos) es problemático debido a que aumenta el contenido de coque en el catalizador^[5].

2.3.4.5. Desactivación cíclica de catalizador con aire y propileno (CPS: Cyclic Propylene Steam)

Este procedimiento ha sido desarrollado para simular comportamientos de catalizadores con metales envejecidos. Los metales de la muestra de catalizador se exponen a ciclos alternativos de reducción/oxidación para simular los efectos del regenerador y el reactor que experimenta el catalizador de equilibrio.

Los metales que aparecen en el catalizador son, normalmente, Níquel y Vanadio.

Más adelante se explicará con detalle este procedimiento ya que la segunda parte de este proyecto está basada en el diseño de un equipo de desactivación que opera mediante este método.

2.4. FLUIDIZACIÓN

Un lecho fluido se forma introduciendo un gas a través de un lecho de partículas sólidas. Por encima de una velocidad mínima, U_{mf} , los sólidos pasan a estar fluidizados y la mezcla se comporta como un líquido.

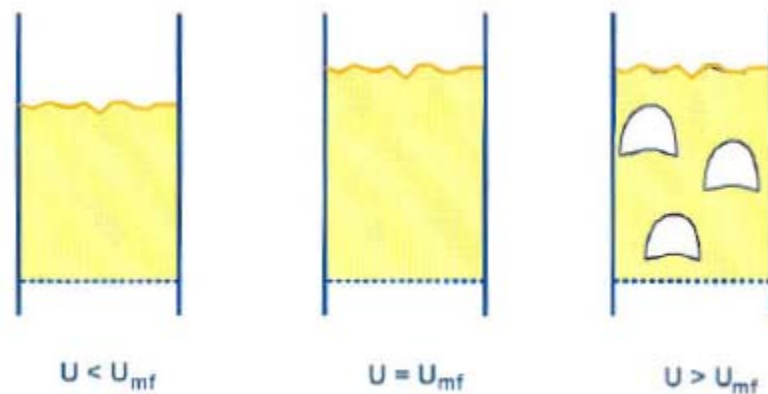


Figura 2.11: Velocidad superficial mínima para fluidización. Fuente: PDVSA – INTEVEP. “Seminario de actualización en procesos de Refinación. Ponencia: Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC)”. Gerencia general de Refinación y Petroquímica.

Un catalizador en lecho fluidizado proporciona numerosas ventajas claves en el proceso. La fluidización facilita la transferencia de catalizador, lo que permite el ciclo continuo de reacción-regeneración de la unidad FCC. La adición y eliminación del catalizador es más sencilla, simplificando la gestión del mismo. Un alto contenido en peso y transferencia de calor en un lecho fluidizado permiten una operación eficiente. Para un material y velocidad dados, la pérdida de presión es menor en lechos fluidos que en lechos fijos. Estas características hacen que el lecho fluidizado sea una atractiva elección como herramienta física y química del proceso.

2.4.1. Teoría del lecho fluidizado

Un lecho no fluidizado de catalizador de FCC se refiere a un lecho fijo. Las partículas de catalizador se encuentran en contacto cercano unas con otras y contienen huecos. Los huecos son debidos a la forma esférica del catalizador y la eficiencia con la cual las esferas pueden agruparse. Introduciendo una fluidización media – aire, vapor de hidrocarburo o vapor – el catalizador puede comportarse como si fuese líquido. Una vez

fluidizado, el catalizador asumirá una superficie plana y un perfil de presiones similar al de un líquido. En este estado, el catalizador puede circular a través de un tubo como en el caso de las columnas ascendentes y del reactor riser. Esencialmente, es un flujo de líquido^[5]. Es el principio que permite la circulación del catalizador entre el reactor y el regenerador.

Cuando se introduce un gas de fluidización en un lecho fijo de catalizador, no se producen cambios en el lecho; el gas simplemente circula a través de los huecos. A medida que crece la velocidad de circulación del gas comienza a aparecer una fuerza en el lecho que hace que el catalizador ascienda. El volumen de los huecos comienza a crecer mientras que el lecho se expande. Con un mayor incremento en la velocidad del gas, existe un punto en el cual la fuerza de arrastre que actúa sobre las partículas es igual que la fuerza de gravedad que actúa sobre el catalizador. En este momento nos encontramos en el punto de velocidad mínima de fluidización (U_{mf}). Cualquier incremento en el valor de esta velocidad permite al catalizador moverse libremente en el flujo de gas colisionando constantemente con otras partículas. En este momento el lecho está fluidizado y se comporta como un líquido.

Este comportamiento cambiará con la presión del gas introducido a través del lecho. Aparecerán burbujas de gas. El punto en el que ocurre esto se conoce como punto de velocidad mínima de burbujeo (U_{mb}). Las burbujas pueden ser pequeñas y desaparecer tras un pequeño ascenso, o pueden ser grandes y crecer a través del lecho. A medida que crece la velocidad las burbujas comienzan a ocupar un mayor espacio dentro del lecho. Si la velocidad del gas sigue en aumento, el lecho entra en un estado turbulento en el que la superficie superior del mismo no está bien definida.

A continuación se muestran los regímenes de fluidización y sus características y apariencia principales:

Tabla 2.4. Regímenes de fluidización: Rango de velocidades y características principales.

Rango de velocidad	Régimen	Apariencia y características principales
$0 \leq U < U_{mf}$	<i>Lecho fijo</i>	Partículas inactivas. Gas fluye a través de los intersticios.
$U_{mf} < U < U_{mb}$	<i>Régimen de particulado</i>	El lecho se expande suavemente de manera homogénea; superficie superior bien definida, movimiento de partículas en pequeña escala.
$U_{mb} < U < U_{ms}$	<i>Régimen de burbujeo</i>	Vacíos de gas (burbujas) desde distribuidor cercano, unión y crecimiento, subida e irrupción a superficie.
$U_{ms} < U < U_c$	<i>Régimen de flujo de pepitas(slug flow)</i>	Medida de burbuja se aproxima a sección transversal de columna. Superficie superior se eleva y cae regularmente.
$U_c < U < U_k$	<i>Transición a turbulencia</i>	Fluctuaciones en caída de presión disminuyen gradualmente hasta llegar al régimen de turbulencia.
$U_k < U < U_{tr}$	<i>Régimen de turbulencia</i>	Pequeños vacíos de gas y grupos de partículas van y vienen rápidamente. La superficie superior es difícil de distinguir.
$U > U_{tr}$	<i>Fluidización rápida</i>	No hay superficie superior al lecho. Las partículas se transportan fuera de la superficie superior en grupos y deben ser reemplazadas.
$U \gg U_{tr}$	<i>Transporte neumático</i>	Sin lecho. Todas las partículas alimentadas están fuera de la superficie superior como fase magra.

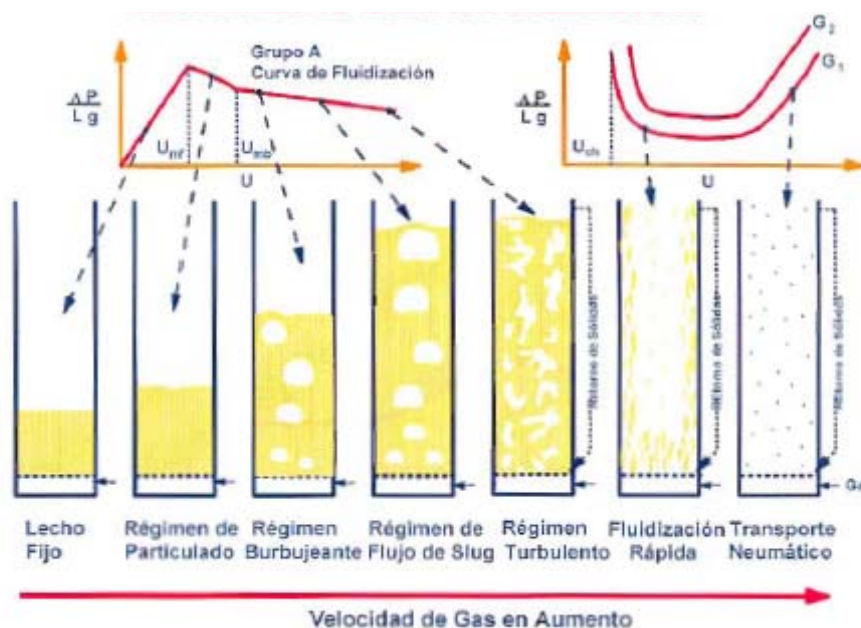


Figura 2.12. Regímenes de fluidización. Fuente: PDVSA – INTEVEP. *“Seminario de actualización en procesos de Refinación. Ponencia: Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC)”*. Gerencia general de Refinación y Petroquímica.

3. TÉCNICAS DE EVALUACIÓN DE CATALIZADORES: EVALUACIÓN Y ESTADO DEL ARTE

Los avances en tecnología y seguimiento / monitoreo de las unidades de FCC, dependen de la habilidad de los investigadores, ingenieros de procesos y operaciones para realizar estudios de laboratorio y extrapolar los resultados a la unidad comercial.

Pese a que se considera la tecnología de FCC como una tecnología madura, esta debe y tiene que adaptarse a los cambios que demanda el mercado. En el caso más desfavorable, el costo del catalizador necesario para operar la unidad de FCC supone menos del 7 % del beneficio generado por dicha unidad. Un ahorro en esta partida de un 10 %, por seleccionar un catalizador mas barato, supone una incidencia en la rentabilidad inferior al 1%. Por el contrario sí se considera que la selección de un catalizador adecuado puede llegar a incrementar la productividad hasta un 10% e incluso más. En el caso de la propia unidad de FCC el orden de magnitud de importancia relativa entre la incidencia en resultados y costo de catalizador se sitúa en más de 10 a 1. De lo expuesto se desprende la importancia que tiene la evaluación y selección de catalizadores que permitan incrementar la productividad y optimización de las unidades catalíticas de conversión de hidrocarburos.

Los procesos de selección de catalizador se llevan a cabo cuando se da un cambio en los objetivos de fabricación, ya sea por necesidades de mercado o internas de refinería y/o cuando el catalizador en uso no satisface adecuadamente las demandas de producción. Además, la evaluación de catalizadores de FCC se realiza de una forma periódica a efectos de actualizar la información disponible sobre nuevos desarrollos ocurridos en el sector.

Una valoración adecuada del desempeño de un catalizador es la meta más importante en la selección del mismo, así como en el monitoreo de las unidades de craqueo catalítico fluidizado (FCCU).



Lo idóneo es emplear una planta piloto que al operar con circulación continua de catalizador, gradientes de temperatura y tiempos de contacto del orden de los la unidad comercial, permite llevar a cabo una selección de catalizadores con mayor confiabilidad. Este tipo de plantas piloto operan en condiciones adiabáticas y permiten reproducir a pequeña escala diferentes tipos de tecnología y diseños de planta comercial. El principal inconveniente de este tipo de unidades es el elevado costo de adquisición, mantenimiento y operación que obliga a una cuidadosa selección del número de experimentos a realizar.

Al igual que se requieren de las mejores tecnologías en catalizadores y aditivos, también es necesario evaluar y determinar las mejores metodologías y equipos del mercado para probar dichos catalizadores. En los últimos años, y en paralelo al desarrollo y avances de las tecnologías de catalizadores, aditivos y unidades comerciales de FCC, fueron evolucionando y surgiendo diferentes equipos y metodologías para desactivación, pruebas de conversión y selectividad a escala de laboratorio, así como la extrapolación y el escalamiento de de los resultados a la unidad comercial.

El MAT (Microactivity test) representa una herramienta muy útil, económica y rápida, permitiendo evaluar de forma dinámica el desempeño (limitado) de los catalizadores de FCC. Fue creado en los años 60 por la compañía ARCO, comenzó a usarse para realizar un seguimiento continuo de la actividad del catalizador de equilibrio de la unidad comercial (reportándose en este seguimiento únicamente actividad, factor Gas y factor Coque). El MAT es la técnica más usada, la ASTM la ha estandarizado bajo la norma ASTM D3907-92 para determinar actividad de catalizadores de FCC y bajo la norma D5154-91 donde describe la técnica para su uso en la determinación de selectividad hacia productos.

El ensayo MAT consiste en hacer pasar una carga estándar (gasoil de vacío) sobre el catalizador a una temperatura de reacción determinada. El reactor consiste en un lecho fijo que utiliza de 4 a 6 gramos de catalizador, que emplea relaciones C/O elevadas y altos tiempos de contacto (75 segundos, según norma). Se inyecta una determinada cantidad de carga pesada, lo mas típica posible de la unidad para la que se efectúa la selección de catalizadores. Los productos líquidos se recogen por un lado y los gases por otro. Posterior o simultáneamente se analizan por cromatografía de gases y se



determina, con distintos grados de detalle dependiendo del objetivo del ensayo, los rendimientos a cada fracción, producto o compuesto. El quemado del carbón depositado en el catalizador por el gas de carga proporciona una idea del rendimiento a coque. De esta forma se dispone de un conjunto de resultados que deben ser comparados siguiendo un determinado criterio, función a su vez de las características de la unidad comercial y de sus limitaciones operativas.

Muchos laboratorios de evaluación, así como casi todos los proveedores de catalizador han bajado el tiempo de contacto carga / catalizador en el ensayo MAT hasta 30 segundos, para adaptar el método a los catalizadores y tecnologías actuales. Sin embargo, y debido principalmente a las diferencias en el tipo de reactor entre el MAT (lecho fijo) y la unidad comercial (lecho fluidizado circulante), los rendimientos y la calidad de los productos obtenidos vía MAT no se comparan exactamente con los obtenidos en la unidad comercial.

El ensayo MAT puede ser utilizado también para determinar selectividades de catalizadores de FCC y para el análisis de la cinética de las reacciones de craqueo, pero estas comparaciones pueden usarse solo basadas en diferencias entre selectividades de catalizadores y no como valores absolutos.

En la Figura 3.1 se presenta el esquema del reactor utilizado para realizar las pruebas MAT. Las principales debilidades que presenta esta técnica son:

- Formación de canales preferenciales en el lecho del catalizador.
- Perfil de Coque a través del lecho, lo que implica diferentes niveles de conversión.
- Zona Muerta y condensación de productos pesados en las paredes del inyector y en las paredes del reactor.
- Grandes caídas de temperatura durante la reacción.
- No pueden evaluarse cargas con grandes porcentajes de residuo.

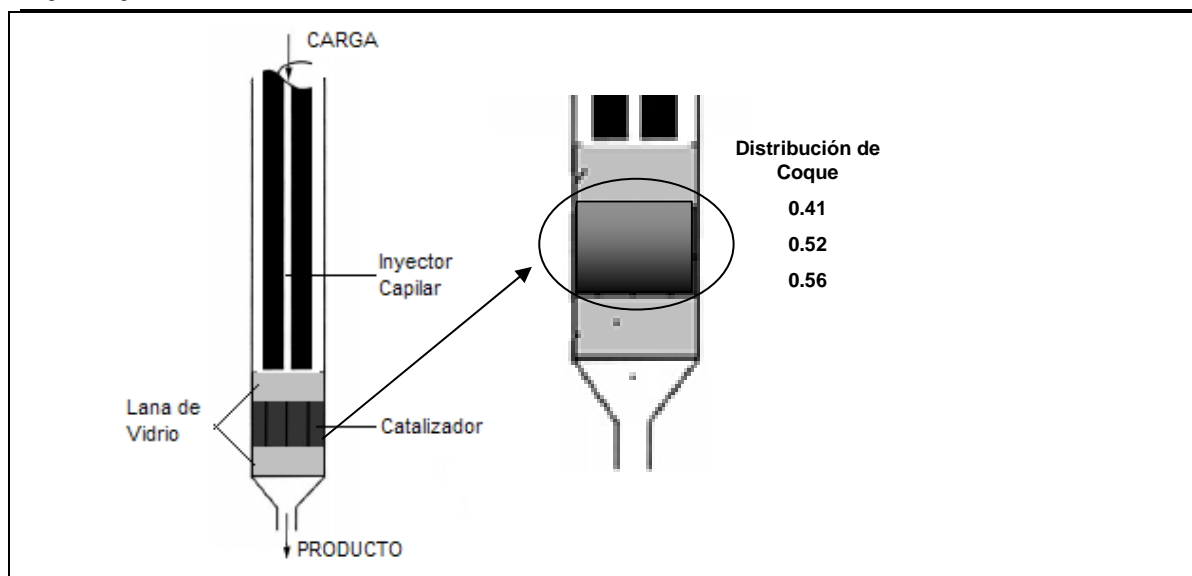


Figura 3.1: Esquema Reactor MAT / Distribución de Coque vs. Altura del Catalizador.

Fuente: Cedido por Repsol YPF

Este sistema, originalmente de acuerdo a una norma ASTM, ha sido objeto de progresivas modificaciones operando en condiciones más próximas a las de la unidad comercial para producir resultados más confiables y representativos de los obtenidos en la propia planta.

Para mejorar los perfiles de temperatura y disminuir los tiempos de contacto en el MAT, Grace Davison desarrolló un micro test llamado SCT (Short Contact Time), el cual permite trabajar entre relaciones de Cat/Oil entre 1 y 8, y a tiempos de contacto que pueden variar entre 5-12 seg. La relación Cat/Oil es la relación entre la cantidad de catalizador y de carga introducidos.

El SCT consiste en un reactor de lecho fijo de catalizador. El lecho de catalizador es anular y se compone de una mezcla de catalizador con un inerte (perlas de vidrio) (ver Fig. 3.2). Al igual que en el ensayo MAT, los productos líquidos se recogen por un lado y los gases por otro. Posterior o simultáneamente se analizan por cromatografía de gases y se determina, con distintos grados de detalle dependiendo del objetivo del ensayo, los

rendimientos a cada fracción, producto o compuesto. El quemado posterior del carbón depositado en el catalizador proporciona una idea del rendimiento a coque.

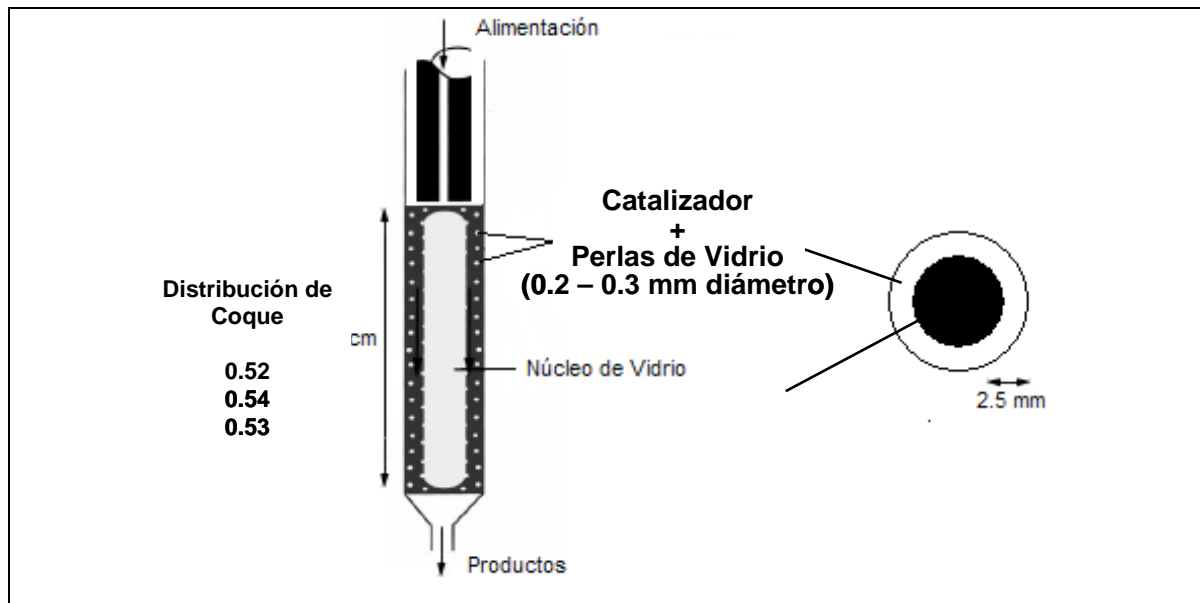


Figura 3.2: Esquema reactor SCT. Fuente: *Cedido por Repsol YPF*

Las mayores desventajas que presenta esta técnica son:

- Altas temperaturas de reacción que deben mantenerse para alcanzar una conversión razonable con una masa de catalizador tan pequeña y a tan bajo tiempo de contacto.
- La masa de gasoil utilizada es menor que la utilizada en el MAT, y por lo tanto la masa de producto también es menor, con lo que puede incurrirse en mayores errores de balance de masa.
- No pueden evaluarse cargas con grandes porcentajes de residuo.

Las principales ventajas:

- El gradiente de temperatura durante la reacción es menor que el que se presenta en el MAT.

- Los rendimientos a coque (porcentaje de carbón quemado) son más parecidos a los valores obtenidos en la planta piloto y a la unidad comercial. Se obtienen rendimientos menores a coque que los obtenidos en el MAT.
- El gradiente de coque en el lecho es más homogéneo que el MAT.

Varios autores reportan que con esta técnica se pueden apreciar una mayor diferencia entre distintos catalizadores, y se obtienen resultados más similares a los obtenidos en planta piloto que con el ensayo MAT. A pesar de la ya comentada tendencia a modificar las condiciones del ensayo para obtener resultados mas confiables y aplicables a la unidad comercial, por el hecho de operar la unidad de evaluación MAT / SCT en lecho fijo y en condiciones de operación muy diferentes a las de la unidad comercial, con tiempos de contacto muy superiores y diferente gradiente térmico, provocan que el sistema presente una serie de limitaciones a la hora de evaluar y seleccionar catalizadores de FCC.

La indudable ventaja de este procedimiento de evaluación, simplicidad del equipo y del procedimiento y reducido costo, le han convertido en el método de ensayo más difundido para efectuar una preselección de catalizadores entre la gran cantidad de muestras que los suministradores del mismo suelen ofertar. Este procedimiento permite eliminar aquellos catalizadores cuyos resultados en el ensayo se alejan claramente de los objetivos deseados. Se debe tener en cuenta que lo anterior es válido siempre y cuando se estén comparando catalizadores similares y con formulaciones no muy dispares, ya que ensayos en el equipo MAT/ SCT de catalizadores muy diferentes pueden conducir a resultados completamente equivocados, invirtiéndose el orden de los catalizadores y pudiendo provocar una selección errónea^[6].

En función de estas limitaciones, la corporación Albermale desarrolló el FST (Fluid Bed Simulation Test) y las empresas Kayser / Xytel crean el ACE (Advance Catalyst Evaluation). Ambos equipos tratan de reproducir lechos fluidizados lo más parecidos a una unidad tipo riser. Si bien es cierto que estos equipos trabajan con un lecho fluidizado, no llegan a ser una unidad circulante completamente.

Las Figs.3.3 y 3.4 muestran el reactor de la unidad ACE y de la FST. Ambos reactores ACE y FST son prácticamente iguales, en ambos puede realizarse ciclos de reacción y regeneración en lecho fluidizado. En ambos los productos líquidos se recogen por un lado y los gases por otro. Adicionalmente, los gases de regeneración son analizados para la determinación del coque. Posterior o simultáneamente se analizan por cromatografía de gases y se determina, con distintos grados de detalle dependiendo del objetivo del ensayo, los rendimientos a cada fracción, producto o compuesto.

En el caso del ACE se introduce una corriente de nitrógeno por la parte baja del reactor en cantidad suficiente para fluidizar el lecho de catalizador y crear dentro del reactor un lecho cautivo fluidizado. La diferencia básica con el FST es que en este último el lecho no se fluidiza por la parte inferior del reactor, si no por una boquilla paralela a la de alimentación, lo cual tiene la desventaja de en algunos casos no fluidizar completamente el lecho y formar zonas muertas de catalizador en el fondo.

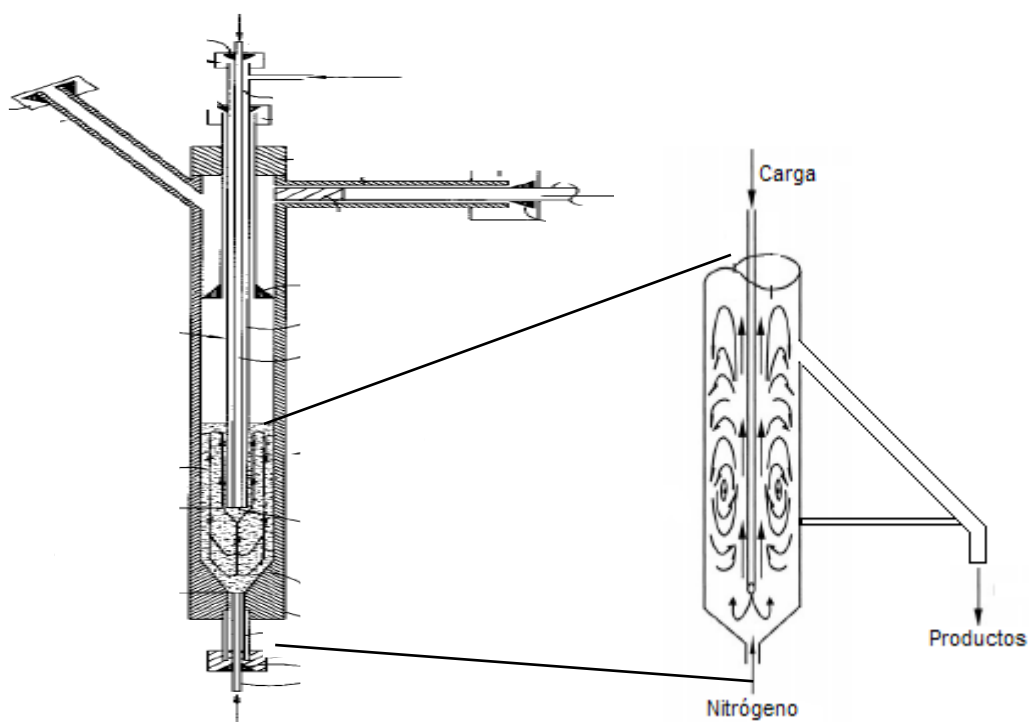


Figura 3.3: Reactor ACE. Fuente: PDVSA-INTEVEP. “Seminario de Actualización de Procesos de Refinación. Ponencia: Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC)”. Gerencia general de Refinación y Petroquímica.

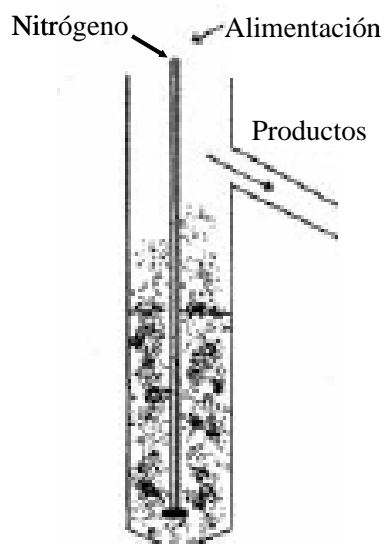


Figura 3.4: Reactor FST. Fuente: PDVSA-INTEVEP. “Seminario de Actualización de Procesos de Refinación. Ponencia: Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC)”. Gerencia general de Refinación y Petroquímica.

En ambos tipos de reactores, la carga (gasoil de vacío) es introducida por una boquilla que llega aproximadamente a la mitad del lecho, de modo que la parte inicial del lecho actúa como precalentador de la carga.

La temperatura de reacción para ambos es aproximadamente 490 - 560 °C, con una masa de catalizador entre 6 - 12 g. La masa de carga que puede manejarse es de 0,25 – 2,5 gr. La relación cat/oil se varía modificando el tiempo de inyección entre 20-150 segundos.



Adicionalmente, la unidad ACE trabaja de forma automatizada con múltiples trampas de líquido y un cromatógrafo de gases en línea, lo cual permite realizar múltiples análisis sin necesidad de cambiar el catalizador.

Las principales desventajas de este sistema son:

- Retromezclado. Una vez producida parte de la reacción, la carga que ya ha reaccionado se mezcla con la carga que se está introduciendo.
- Los cambios en la masa de catalizador varían el grado de fluidización del lecho, lo que restringe el ajuste del Cat/Oil por este medio.
- Fracciones finas de catalizador pueden causar obstrucción del capilar del inyector (debe eliminarse previamente la fracción 0-20 μ . del catalizador).

Las principales ventajas de este sistema:

- Mayor isothermicidad.
- Elimina la posibilidad de formación de caminos preferenciales.
- Mejor dispersión de la carga.
- Uniformidad del coque sobre el catalizador.
- Mayor reproducibilidad en las pruebas, ya que al estar automatizado se elimina la variación producida por diferentes operadores y diferentes laboratorios.

Con pequeñas variaciones en el diámetro del inyector pueden evaluarse el craqueo de residuos en diferentes proporciones en la carga. La empresa Albermale enfocó su diseño a un reactor prácticamente igual que el del ACE, para llevarlo a procesar residuos y reducir el tiempo de contacto en su sistema.

Algunos autores manifiestan que las producciones de gas seco y coque pueden ser ligeramente más altas que en el MAT, cuando se evalúan vía ACE catalizadores con metales, ya que la realización de la regeneración in situ cambia el estado de oxidación

de los metales. Sin embargo, también es cierto que en la unidad comercial y en la planta piloto, también se realizan ciclos de regeneración y reacción.

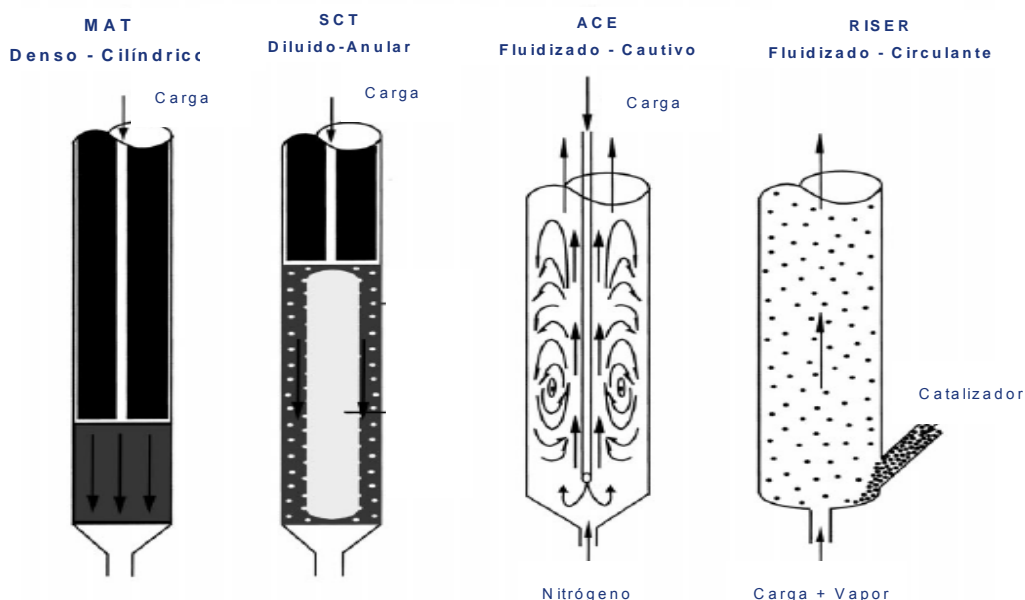


Figura 3.5: Fluidodinámica de las distintas técnicas de evaluación de catalizadores.

Fuente: PDVSA-INTEVEP. "Seminario de Actualización de Procesos de Refinación.

Ponencia: Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC)". Gerencia general de Refinación y Petroquímica

En la figura 3.5 se establece una comparativa entre los tipos de lechos de catalizador de las diferentes técnicas. El diseño desarrollado en este proyecto se aproxima al reactor ACE, en el que el lecho de catalizador está en estado fluidizado cautivo.

Si se comparan entonces los diferentes reactores utilizados a escala de laboratorio, cuando se evalúa el comportamiento de la temperatura, en la fase de reacción puede observarse (ver Fig.3.6) que el sistema que causa un menor caída de temperatura es el de lecho fluidizado. Esto implica una mejor isothermicidad y una mejor dispersión de carga en el reactor de lecho fluidizado que en el reactor de sección anular (SCT) y en el cilíndrico (MAT), lo que supone una mayor y mejor reproducibilidad de las pruebas a realizar en este tipo de sistemas.

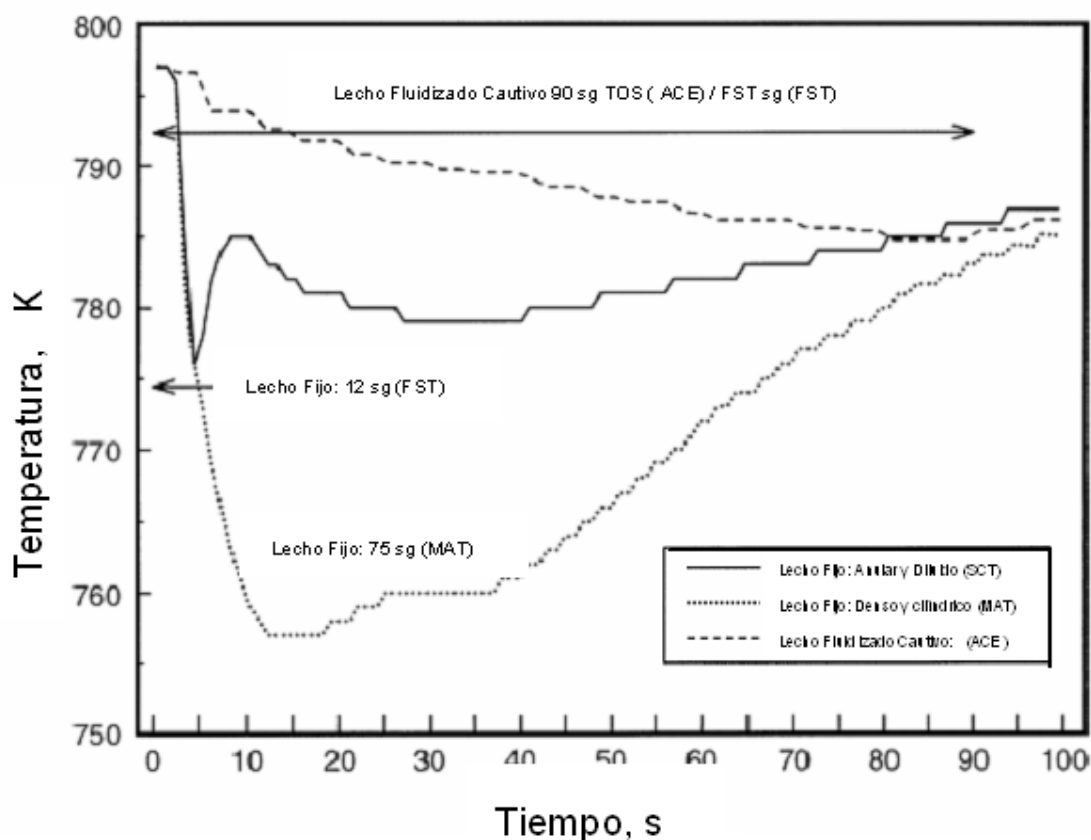


Figura 3.6: Curva de Temperatura durante la reacción para las distintas técnicas de evaluación de catalizadores. Fuente: www.basf.com

Engelhard, ahora BASF, ha propuesto modificaciones al reactor del ACE con la finalidad de eliminar o disminuir el retromezclado. Básicamente, cambian el protocolo de pruebas de Kayser a su propio protocolo. Kayser varía la relación cat/oil variando el tiempo de contacto, mientras que BASF propone variar el cat/oil mezclando un inerte con el catalizador, de forma que (catalizador + inerte)/oil es constante. Mencionan que de esta forma mantienen la hidrodinámica de reactor y los resultados o rendimientos en hidrogeno y coque son más cercanos a la unidad comercial.

Por último y en un nivel de escala superior a las técnicas de laboratorio descritas anteriormente, aparecen las plantas piloto. Existen diferentes modelos de planta piloto de FCC, algunos de ellos disponibles comercialmente (como es el caso del modelo Davison Circulating Riser, de Grace Davison) y otros de diseño propio, desarrollados por centros de investigación tanto públicos como privados. La principal característica de las plantas

piloto es que disponen de los mismos equipos que una unidad industrial (reactor, stripper y regenerador), circulación continua de catalizador y características fluido-dinámicas próximas a las de una unidad industrial. Los gradientes de temperatura y tiempos de contacto de la planta piloto también son de un orden similar a los la unidad comercial, lo que permite realizar pruebas en condiciones más próximas que en un equipo de laboratorio.

Las principales ventajas de estas instalaciones son:

- Nivel de escala más próximo a la unidad comercial.
- Debido a que las características fluido-dinámicas son muy próximas a las de la unidad comercial, no existe formación de caminos preferentes y se eliminan los problemas de uniformidad del coque sobre el catalizador.
- La carga se inyecta en el reactor a través de boquillas de carga cuyo fundamento de operación es similar al de las boquillas industriales, por lo que se produce una mejor dispersión de la carga.
- Posibilidad de modificar un número amplio de condiciones de operación (mayor que en los equipos de laboratorio): temperatura de precalentamiento de carga, temperatura y presión de reacción, Cat/Oil, tiempo de residencia, condiciones de stripping, etc. Esto permite conseguir un nivel de ajuste y reproducibilidad de la unidad industrial superior al de los equipos de laboratorio.
- Al trabajar con caudales de carga elevados, se obtienen cantidades grandes de producto, lo cual permite realizar la caracterización completa de los productos.

Las principales desventajas asociadas a las plantas piloto son:

- Los costes de operación y mantenimiento, utilidades y recursos asociados a las planta piloto son claramente más elevados que los asociados a las técnicas de laboratorio. Por ejemplo, en cuanto a costes de personal, requieren de mayor número de operadores y de trabajo a turnos.



- La operación y mantenimiento de estos equipos también resulta más complicada.
- Puesto que el diseño de las boquillas de alimentación de carga no es tan sofisticado como el de las boquillas industriales, existen limitaciones en cuanto al procesamiento de cierto tipo de cargas.

Al igual que han evolucionado los catalizadores hacia catalizadores más activos porque se requieren menos tiempo de contacto, con la finalidad de obtener productos en su mayoría provenientes del craqueo primario, también han venido evolucionando las diferentes técnicas de laboratorio que permiten la determinación y/o evaluación de estos catalizadores, al mismo tiempo estas técnicas han ido evolucionando hacia la automatización para disminuir los errores experimentales por manipulación.

Invariablemente, y sea cual sea el método o equipos que nos de lo más cercano posible en rendimientos a la unidad comercial, para realizar una evaluación de catalizadores/aditivo, siempre se requerirá de un modelo matemático que ayude al refinador a escalar estos resultados a la unidad comercial, para así poder evaluar las limitaciones y objetivos operacionales de cada catalizador propuesto.

4. ACTUALIZACIÓN DE LA TÉCNICA MAT DE LECHO FIJO DE CATALIZADOR A LECHO FLUIDIZADO

4.1. INSTALACIÓN ACTUAL

El ensayo tipo MAT es un ensayo estandarizado bajo las norma ASTM D3907-92^[7]. En la Figura 4.1. se muestra una ilustración de un equipo MAT convencional, este difiere del SCT en el número de colectores de líquido- en el caso del SCT hay dos- y en la longitud del lecho fijo de catalizador. Este equipo consta de un reactor que se encuentra en el interior de un horno de geometría tubular que proporciona el calor suficiente para alcanzar la temperatura de reacción y precalentar la mezcla.

La carga de GOV, o de alimentación, se introduce en el reactor por una bomba impulsora tipo jeringa, pasa a través de una válvula de tres vías que permite el paso de la carga o de nitrógeno de lavado. A la salida del reactor los productos líquidos se recogen en dos colectores de vidrio, el primero de ellos se encuentra sumergido en un dewar con una mezcla de agua hielo y otro situado a continuación y en serie con el anterior, refrigerado por una mezcla de hielo seco y acetona, donde se recoge la nafta ligera. Los gases pasan a una botella colectora de gases donde se almacenan junto con el nitrógeno de lavado o stripping hasta que se vayan a analizar, momento en el que se hacen pasar al toma muestras de gases.

La composición de los gases y de líquidos se analiza por cromatografía de gases y líquidos, respectivamente. El coque se analiza por combustión en el analizador LECO.

El reactor se compone de dos partes la carcasa y el precalentador. De modo que al ensamblarlo queda una cavidad anular en la que queda el lecho fijo de catalizador.

En la instalación existe un panel de control que permite fijar el tiempo de inyección de la carga, de reacción y de lavado de la carga mediante los temporizadores. Además en el panel se encuentran los interruptores: el primero de ellos hace que la instalación opere en automático o en manual; el segundo, es el interruptor start que permite el arranque del ensayo; y por último, el interruptor gas sample que permite la toma de gases.

Las condiciones de operación de este equipo se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Condiciones de operación del MAT.

Temperatura (°C)	480-525
Tiempo de reacción (s)	12-30
Tiempo de stripping (s)	900-1800
Cantidad de carga (g)	1-4
Relación Cat/Oil	1-4

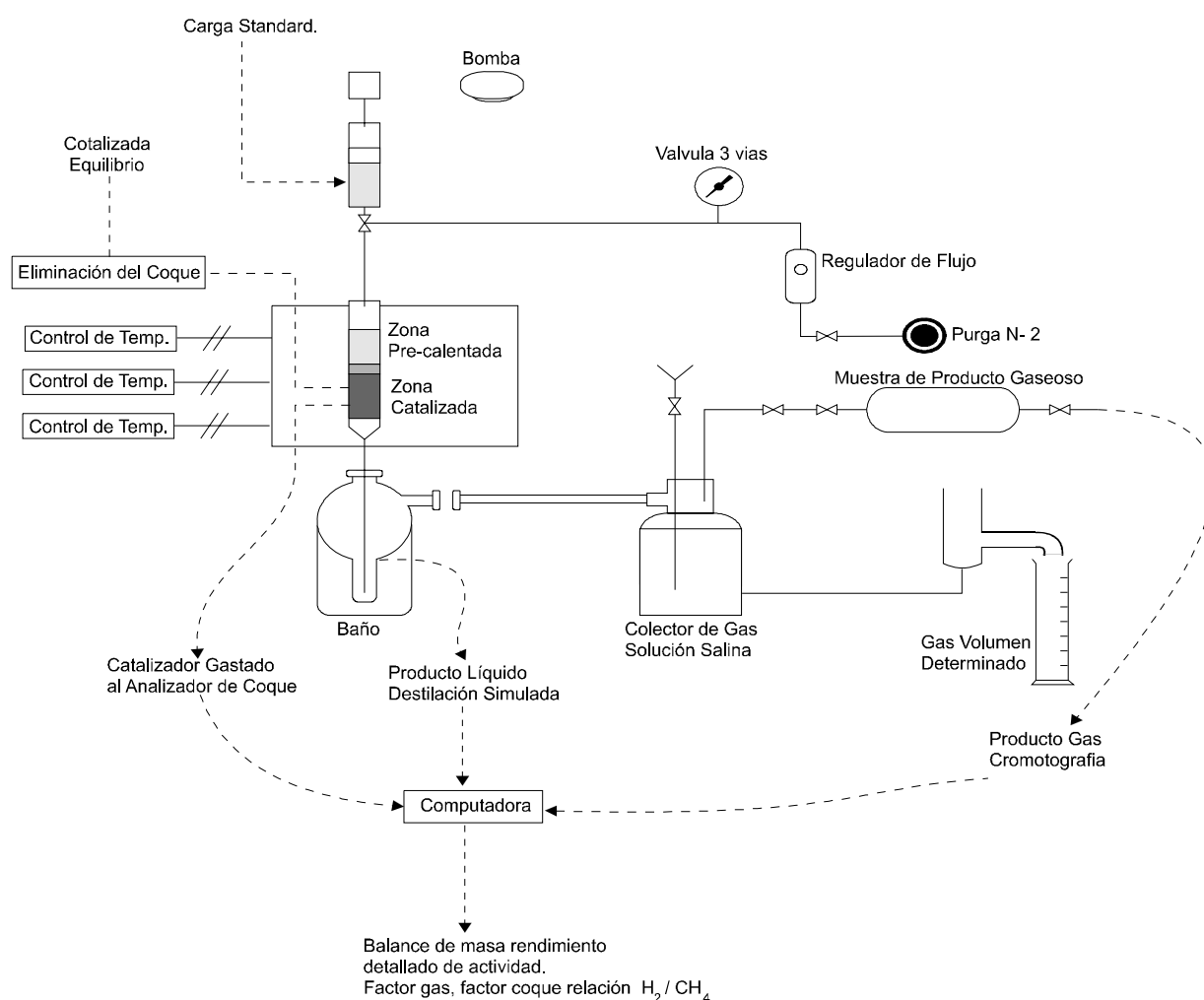


Figura 4.1. Esquema de funcionamiento de la técnica MAT. Fuente: *Gráfico cedido por Repsol-YPF*

4.1.1. Significado y uso

El test de microactividad proporciona datos para evaluar el funcionamiento del catalizador FCC. Debido a que los resultados están afectados por el pretratamiento del catalizador, las características de la carga, el equipo de test y los parámetros operacionales; la adopción de este método es un prerrequisito para la correcta interpretación de los resultados. Los aparatos, las condiciones del test y los procedimientos analíticos utilizados en realidad deben parecerse estrechamente a aquellos descritos en este método^[8].

Deben interpretarse los resultados relativos a la conversión del 80% en peso debido a la importancia del sobrecraqueo (craqueo adicional no deseado producido en la reacción)

4.1.2. Aparatos

Durante 75 segundos, se alimenta gasóleo con una jeringuilla sobre 4 gramos de catalizador en un reactor de lecho. Los productos líquidos se reúnen en un receptor (o recipiente) y se mantienen a una temperatura húmeda y helada.

Jeringuilla de 25 ml se usa para añadir la carga. Debe estar equipada con una válvula multipuerto de alta presión para permitir la entrada de nitrógeno y carga al reactor a través de una línea de alimentación común.

Jeringuilla calentadora La jeringuilla calentadora de 40 \pm 5°C (104 \pm 9° F) usando una lámpara de calor o en calentador de resistencia o cualesquiera otros medios adecuados.

Bomba de jeringuilla Una bomba de jeringuilla que pueda repartir uniformemente el flujo de 1,33 \pm 0,03 g de gasóleo un 75 \pm 1 segundo.

Horno Se utiliza un horno de 3 zonas: la zona media, de 150 mm de longitud, y las zonas de arriba y de abajo, de 75mm de longitud. El lecho del catalizador se sitúa en la zona media. Los controles de temperatura de las 3 zonas se calibran para conseguir una temperatura uniforme $482\pm 1^{\circ}\text{C}$ ($900\pm 2^{\circ}\text{F}$) sobre toda la longitud del lecho del catalizador).

Reactor e inyección: Se usa un cristal o un reactor de acero inoxidable de 15.6 mm de diámetro interno.

A continuación se muestran fotografías de algunos de los aparatos utilizados en el Método MAT de lecho fijo. Este equipo se encuentra en el laboratorio de apoyo a la planta piloto de FCC de Repsol YPF.



$\varnothing_{\text{EXT}} = 16.0 \text{ mm}$

Figura 4.2. Reactor e inyector
Fuente: M.A.Escudero

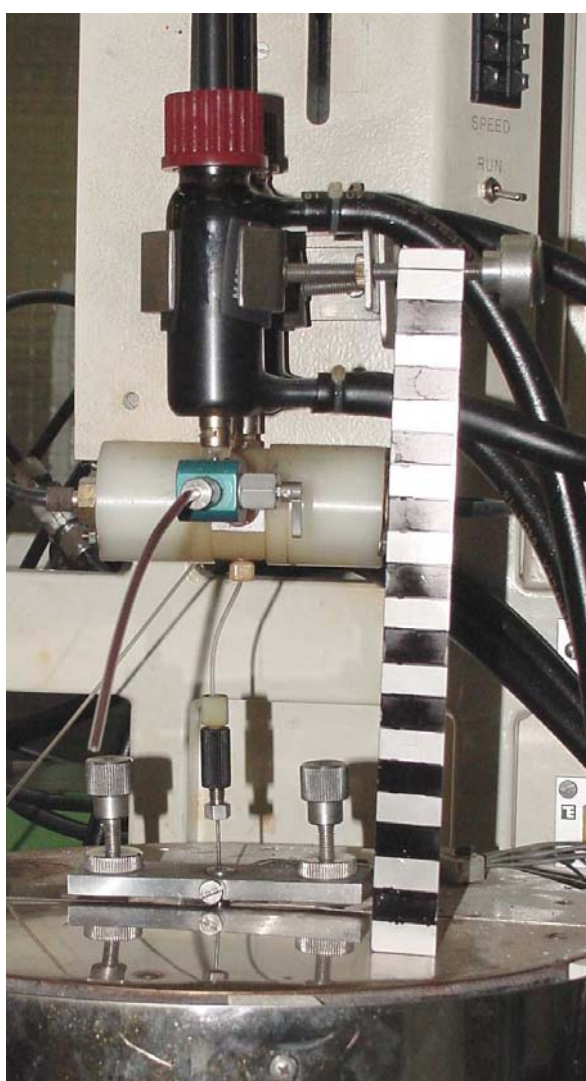


Figura 4.3. Válvula de 3 vías para inyectar la carga. Fuente: M.A.Escudero



Figura 4.4. Instalación del equipo sobre el que el autor de este proyecto ha realizado los cambios para adaptar el lecho de catalizador fijo a fluidizado. Fuente: M.A. Escudero

Sistema de almacenamiento de productos líquidos Los productos líquidos se almacenan en el recipiente mostrado en la figura 4.5.

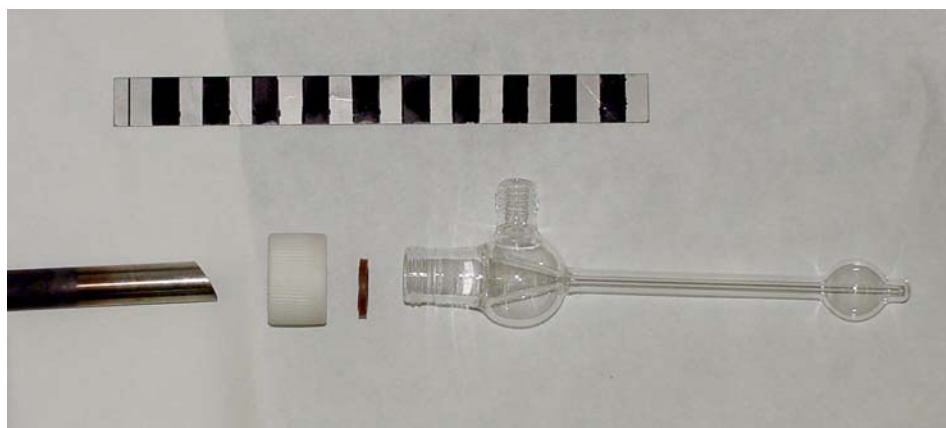


Figura 4.5. Recipiente colector de productos líquidos. Fuente: M.A. Escudero



Equilibrio analítico y pesos: La balanza usada para pesar la muestra, el receptor, y la jeringuilla deben tener una precisión de 1 mg. Los pesos analíticos deben ser calibrados o tener el mismo grado de precisión que el juego de pesos estándar certificados.

Equipo cromatográfico Para el análisis de un producto líquido se recomienda el equipo de carga cromatográfico especificado en la norma ASTM D2887. Se recomienda un detector de llamas ionizadoras.

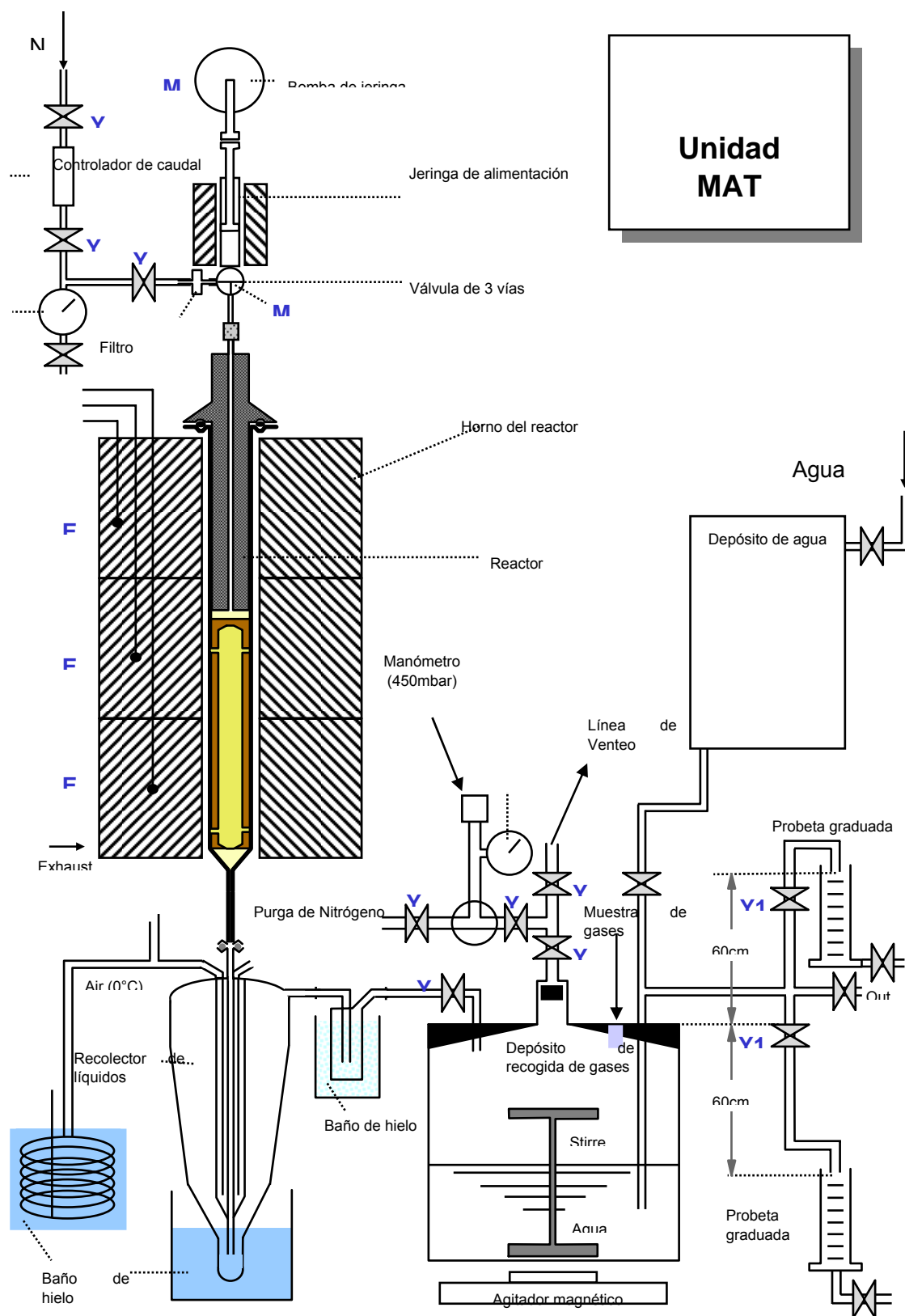


Figura 4.6. Esquema de la Unidad MAT evaluada en el proyecto. Fuente: Repsol YPF

4.1.3. Preparación de la muestra

1. Secar o descarburar las muestras, o ambas, calentando la base (menor de 10 mm de grosor) del catalizador de lecho en un crisol de porcelana de la siguiente manera:

Tabla 4.2. Proceso de secado de muestras.

Temperatura (°C)	Temperatura (°F)	Tiempo (s)
120 +/- 20	248 +/- 36	3600
120 a 590	248 a 1094	3600
590 +/- 20	1094 +/- 36	10800

2. Debe haber suficiente aire disponible en el horno para quemar la muestra libre de coque. La descarburación insuficiente se muestra por una diferencia de color en las capas inferiores y superiores. El crisol caliente se enfría en un desecador para preparar la recogida de la muestra.

4.1.4. Procedimiento estándar según la norma ASTM-D-3907-92

Preparación del reactor.

- Aclarar la línea de alimentación con acetona u otro disolvente adecuado y secar con aire. Se recomienda la limpieza periódica de la inyección mediante una purga de aire a 482°C (900°F) durante una hora, al menos una vez cada doce ensayos.
- Lavar el reactor y el conducto de recepción de productos con acetona u otro disolvente adecuado y secar con aire. Si fuese necesario, quemar cualquier coque depositado en el reactor mediante el calentamiento del aire a 482°C (900°F) previo lavado.



- Insertar un poco de cuarzo o borosilicato de lana de vidrio (de unos 20mm de longitud) en el reactor. Añadir 4.00+/-0.05 gramos de catalizador de manera que fluya libremente. Golpear el reactor ligeramente para asegurar la buena distribución del catalizador (no empaquetar). Poner otro poco de cuarzo o lana de vidrio (de unos 6mm de longitud) por encima del lecho del catalizador. No apisonar los trocitos de lana excesivamente.
- Inspeccionar el tubo de alimentación del reactor de inyección para asegurarse de que está limpio de depósitos y de que la punta del termopar está doblada debajo de la punta de la aguja de la jeringuilla. (Esto es necesario para controlar el precalentamiento del gasoil a la temperatura propicia). Situar la inyección en el reactor y ajustarla, si es necesario, de manera que la aguja de inyección esté entre 10 a 50 mm por encima del lecho del catalizador. Situar el reactor en el horno que ha sido precalentado a 482°C (900°F) y conectar la línea de purga de nitrógeno directamente a la línea de alimentación del reactor. Purgar con 30 cc/min. de nitrógeno durante al menos 30 minutos.
- Hacer las conexiones eléctricas al precalentador integral alimentador de gasoil y conectar el termopar al sistema de adquisición de señal.

Preparación de la Jeringuilla y el Receptor de Productos Líquidos

- Llenar la jeringuilla con alimentación estándar y darle la vuelta para permitir que el aire ascienda. La alimentación estándar ASTM es muy viscosa a <30°C; por lo tanto, mientras se carga la jeringuilla, se pueden quitar las burbujas de aire precalentando en gasoil de 40+/- 5°C (104+/- 9°F).
- Quitar las burbujas de aire. La jeringuilla debe contener una pequeña cantidad de gasoil de exceso con respecto al volumen nominal para ser cargada.
- Después de que la jeringuilla esté llena y la válvula esté en la posición correcta, soplar el exceso de gasoil hacia fuera de la válvula y limpiar el exterior de la jeringuilla.



- Pesar la jeringuilla cargada y recordar el peso.
- Desconectar el nitrógeno de la línea de alimentación del reactor, instalar la jeringuilla, y conectar el nitrógeno a la válvula de la jeringuilla. Asegurarse de que la válvula está en la posición del flujo de nitrógeno. Situar un termopar (detecta la temperatura de la jeringuilla) en el cuerpo de la jeringuilla. Poner la temperatura de la jeringuilla a $40 \pm 5^\circ\text{C}$ ($104 \pm 9^\circ\text{F}$).
- Obtener el peso de tara del receptor de productos líquidos y recordarlo.
- Instalar el receptor y conectar la línea de gas al conducto de venteo.
- Preparar e instalar un baño de hielo para el receptor de productos líquidos. Sumergir el receptor a la línea de salida de carga. Opcionalmente, puede usarse un controlador de la temperatura de baño circulante en lugar del baño de hielo.
- El ensayo de presión del sistema se realiza a 26,7 KPa (200mm Hg). Puede ser realizado cerrando el conducto de ventilación, dejando que la presión se sitúe en 26,7 kPa, y cerrando entonces la válvula proveedora de nitrógeno. La presión no debe cambiar de forma significativa en un periodo de unos 2 minutos.

Condiciones de funcionamiento

- Comprobar la temperatura de la jeringuilla ($4 \pm 5^\circ\text{C}$, $104 \pm 9^\circ\text{F}$) y las temperaturas del reactor ($482 \pm 1^\circ\text{C}$, $900 \pm 2^\circ\text{F}$).
- Colocar la bomba jeringuilla para que reparta $1,33 \pm 0,03$ gramos de carga cada 75 ± 1 segundos.
- Empujar la carga con el émbolo de la jeringuilla.



- Conectar la válvula de la jeringuilla multipuerto desde el flujo de nitrógeno hasta la posición de alimentación de gasoil, que puede ser una unión de alimentaciones solo, de flujo de nitrógeno, o una alimentación pura con un solo flujo.
- Encender la bomba jeringuilla y repartir $1,33 \pm 0,03$ gramos de alimentación alrededor de 75 ± 1 segundo al reactor.
- La temperatura de precalentamiento del gasoil, mezclada por el termopar en el punto de salida del gasoil sobre el lecho, debe ser $482 \pm 5^\circ\text{C}$ ($900 \pm 9^\circ\text{F}$).
- Nótese que las partículas finas de las muestras pueden causar excesivas diferencias de presión en el lecho del catalizador, con resultados importantes que pueden afectar a los resultados. Las presiones de la parte baja que asciendan a 13,3 kPa (100mm Hg) medidas durante la adición de gasoil no son perjudiciales. Más presiones típicas de la parte de abajo están en el rango 4,0 a 8,0 kPa (30 a 60mm Hg). Si las diferencias de presión en el lecho del catalizador exceden de 13,3 kPa (100mmhg), se recomienda que el catalizador sea analizado libre de finos $<45 \mu\text{m}$ y el ensayo se repite con las partículas más grandes.
- Inmediatamente después de la adición de gasoil, reiniciar el flujo único de nitrógeno (30cc/min.) encendiendo la válvula de multipuerto para purgar el reactor y el receptor de productos líquidos.
- Purgar el reactor y el sistema de recubrimiento de productos durante 15 minutos a 30 cc/min. de nitrógeno, con o sin baño de hielo, dependiendo del procedimiento analítico preferido para la identificación de componentes.
- Quitar el receptor de productos del reactor, secar, y pesar inmediatamente. Apuntar el peso del líquido en el receptor como W1. Si la muestra no puede ser analizada inmediatamente, almacenar en un frasco sellado y refrigerar.
- Almacenar el líquido en la línea de salida del reactor y alrededor de la unión del reactor-receptor con una esponja impermeabilizada de algodón u otro material adecuado. Determinar el peso de este líquido al que se denominará WQ



- La experiencia indica que este material líquido es predominantemente material no convertido.
- Quitar la jeringuilla del reactor, volver a pesarla, y denominar al peso de de la alimentación de gasoil Wf.
- Quitar el reactor del horno. Después del enfriado, el catalizador puede ser retirado del reactor para analizarlo o regenerarlo, o ambas cosas.

Análisis de producto líquido.

- Analizar el producto líquido mediante cromatografía usando una técnica de destilación simulada descrita por el Método de Prueba D 2887.

4.2. DISEÑO DE EQUIPO PARA TÉCNICA MAT EN LECHO FLUIDIZADO (MATF)

Una de las partes más importantes de este proyecto ha sido la realización de las modificaciones oportunas para utilizar en el reactor MAT descrito en el apartado anterior un lecho de catalizador fluidizado. Este equipo ha sido diseñado por el autor de este proyecto en colaboración con D. Rubén Miravalles Gutiérrez y Dña. M^a Nieves Álvarez del Rocío. El diseño mostrado en el presente proyecto fin de carrera ha sido perfeccionado bajo la tutela académica del Departamento de Ingeniería Térmica y de Fluidos de la Universidad Carlos III de Madrid.

En la siguiente figura aparece el esquema del nuevo diseño. Los principales cambios se han producido en el reactor, el horno y en la bomba utilizada para alimentar la carga.

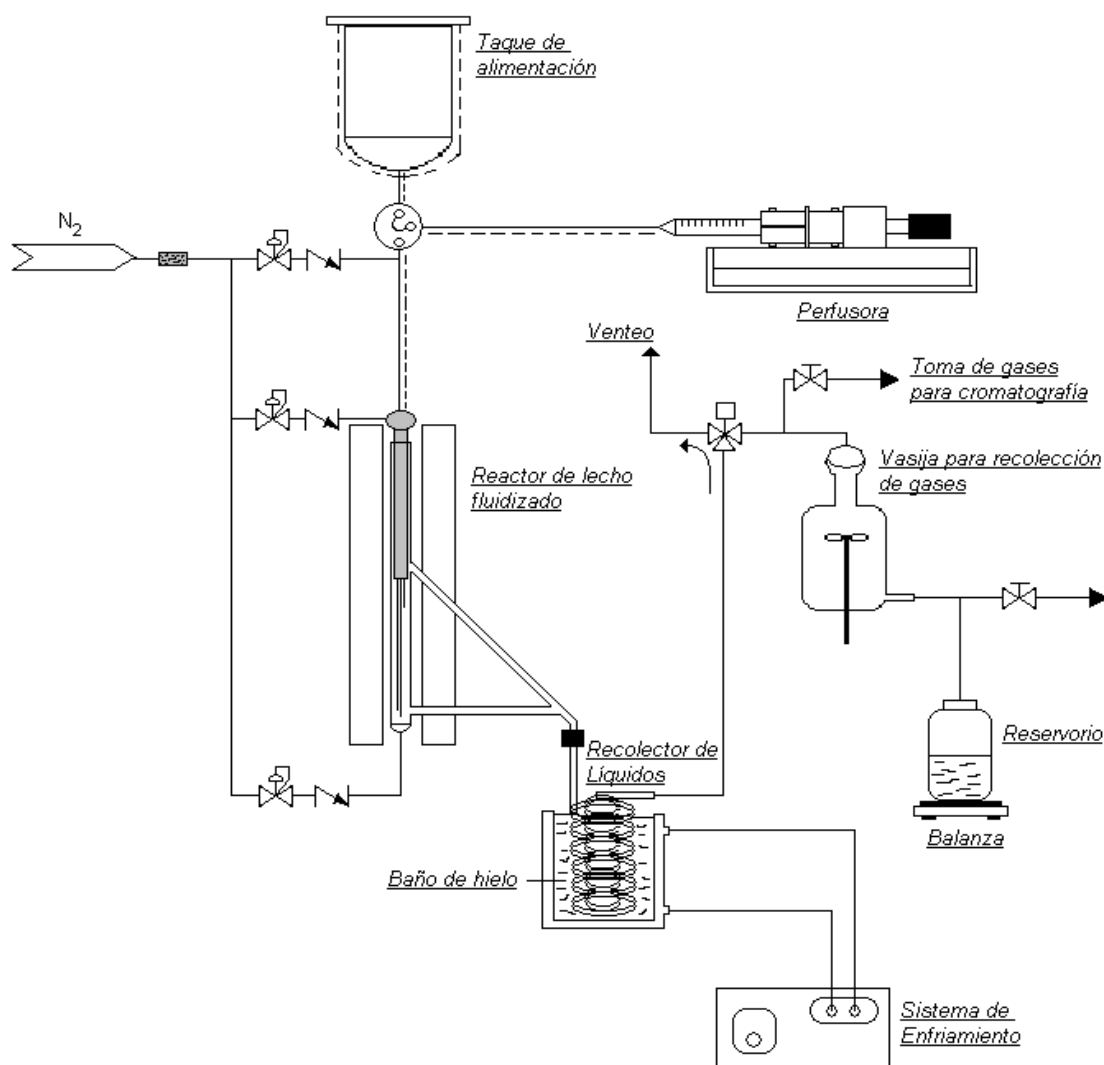


Figura 4.7. Esquema del nuevo diseño del equipo. Fuente: Cedido por Repsol-YPF

A continuación se explican estos cambios y las bases de cálculo utilizadas.

4.2.1. Reactor

La parte principal del diseño del equipo es el diseño del reactor. En colaboración con los responsables del proyecto, el autor del mismo ha diseñado un reactor hecho en cuarzo con un inyector de carga de metal. Para calcular las dimensiones del reactor se han definido unas condiciones de operación aproximadas para el sistema. Para completar el diseño se partió de unas condiciones de operación definidas por Repsol YPF:

- El rango de cantidad de catalizador a utilizar será de 5 a 10 g de catalizador.
- El flujo másico de inyección de carga (VGO): 1 - 8 gr. /min.
- La presión de trabajo relativa es de 1 atm en toda la instalación.
- Tiempo de stripping variable de 30 s a 1 h.
- Temperatura de reacción 520 a 700 °C.
- Baño frío -10°C.

En la figura 4.8 se observa el esquema del reactor. En su interior se introducen dos termopares para controlar la temperatura de reacción. La carga se inyecta por la parte superior así como el nitrógeno de arrastre y el nitrógeno para flujo axial. El reactor se encuentra dentro de un horno que será el encargado de aportar la energía para alcanzar la temperatura de reacción.

El inyector de carga recorre toda la longitud del reactor para alimentar la carga a la reacción desde el punto más bajo del reactor.

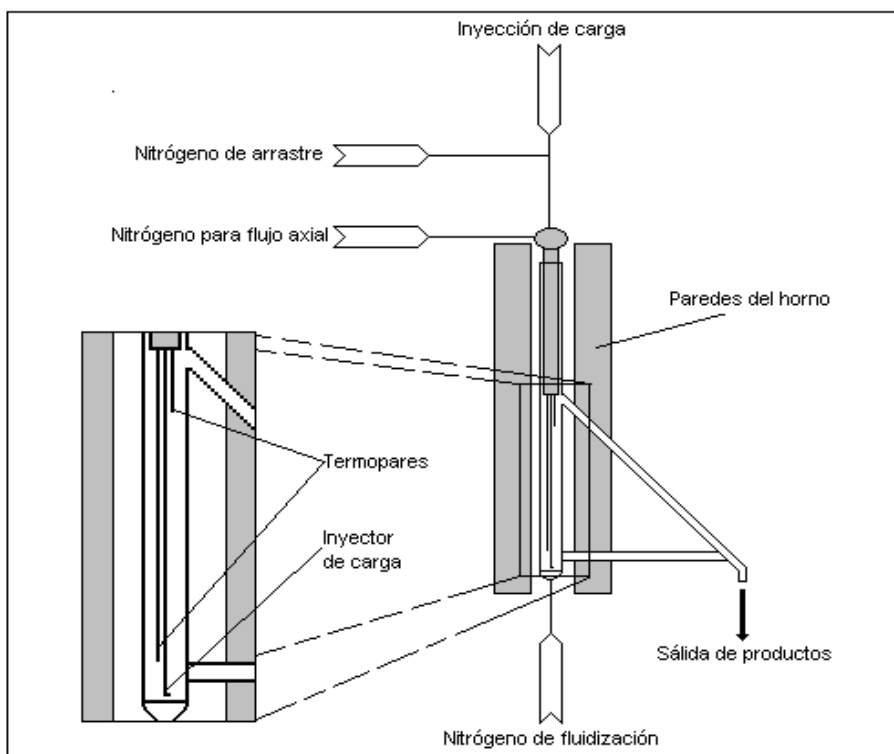


Figura 4.8. Esquema del reactor. Fuente: Repsol YPF

El reactor se ha diseñado de forma que los productos se extraigan por un conducto lateral tal y como muestra la Figura 4.9

La carga se alimenta por la parte superior mediante una jeringuilla a la que llega mediante la bomba que será descrita posteriormente.

La fluidización del lecho de catalizador se produce gracias a la inyección de nitrógeno de fluidización que se introduce mediante una boquilla por la parte inferior del reactor.

El nitrógeno de inyección y el nitrógeno de la corriente coaxial se utilizan para limpiar el reactor cuando no está en uso.

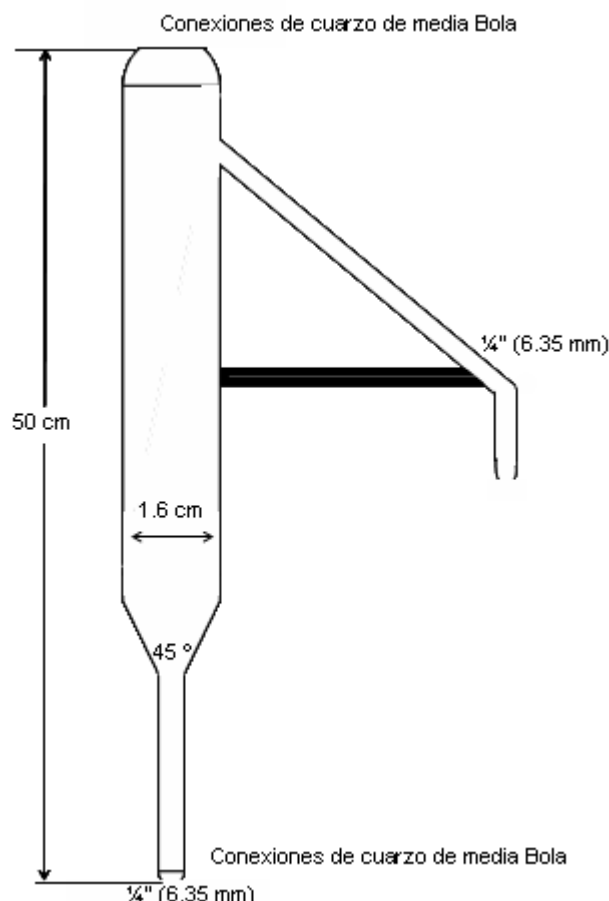


Figura 4.9. Medidas aproximadas del reactor. Fuente: Repsol YPF

La primera parte del diseño del reactor es calcular la altura del lecho de catalizador fluidizado. Para ello se debe comprobar si el flujo de nitrógeno de fluidización introducido es el adecuado para mantener el lecho en estado de fluidización.

Teniendo en cuenta las características del catalizador utilizado se calculan la velocidad mínima de fluidización y la máxima de burbujeo. Para que el lecho se mantenga fluidizado, la velocidad superficial del nitrógeno debe mantenerse dentro de este rango. Es un hecho demostrado que el catalizador de FCC, al suspenderlo en aire, nitrógeno u otro gas de proceso que circule por una conducción entre estas velocidades, se comporta como un fluido. Es el principio fundamental del proceso (de ahí su nombre, craqueo catalítico en lecho fluido) y, de hecho, se diseña el catalizador con determinadas propiedades (densidad, granulometría, etc) para que así sea.

La velocidad del gas introducido dependerá del área transversal del reactor y del caudal introducido.

En la tabla y el esquema siguientes figuran las medidas del reactor que se utilizarán para los cálculos.

Tabla 4.3. Datos geométricos del reactor.

Altura parte troncocónica(1)	15	mm
Diámetro menor (2)	6,35	mm
Diámetro mayor (3)	16	mm
Altura volumen de catalizador que no reacciona (5)	3	mm

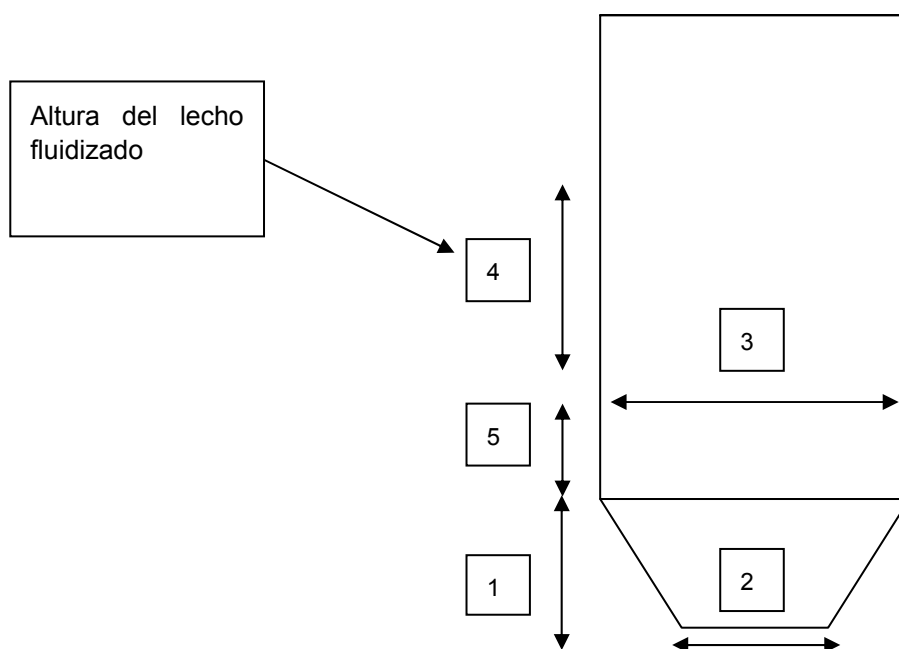


Figura 4.10. Esquema general de la geometría del reactor

En la tabla siguiente se observan las propiedades del catalizador utilizado y las fórmulas necesarias para calcular las velocidades de fluidización. Estas fórmulas se han obtenido de la publicación “Catalyst Physical Properties Effect On FCCU Operation” de la empresa Engelhard.

Tabla 4.4. Propiedades del catalizador y del gas utilizado (nitrógeno).

Diámetro medio de partícula de catalizador (m)	Dp	7,7E-5
Densidad esquelética de la partícula (kg /m ³)	ρ _s	2500
Viscosidad del gas, kg/m·s	m _g	3,76E-5
Densidad del gas, Kg./m ³	ρ _g	0,44156
Volumen de poro del catalizador, m ³ /kg.	PV	0,00031
Contenido Al en el catalizador, % wt	Al	0,24
Contenido Si en el catalizador, % wt	Si	0,22
Fracción de catalizador con tamaño de partícula < 45 micras	F45	0,05
Densidad media del catalizador, kg/m ³	ABD	860
Densidad aparente de la partícula de catalizador, Kg./m ³	ρ _p	1408,5

Las fórmulas utilizadas para calcular las velocidades superficiales son:

Velocidad mínima de fluidización:

$$U_{mf} = 9 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{d_p \cdot 1.8 \cdot [(\rho_p - \rho_g) \cdot g]^{0.934}}{\rho_g \cdot 0.066 \cdot \mu_g \cdot 0.87} \quad [\text{m/s}]$$

Las unidades se introducen en Sistema Internacional.

donde

$$\rho_p = \frac{\rho_s}{(\rho_s \cdot PV) + 1}$$

Velocidad máxima de burbujeo:

$$U_{mb} = \frac{2,07 \cdot d_p \cdot \rho_g \cdot 0,06 \cdot e^{(0,716 \cdot F^{45})}}{\mu_g \cdot 0,347} \text{ [m/s]}$$

El rango de velocidades del gas obtenido para el catalizador utilizado es:

Tabla 4.5. Rango de velocidades de fluidización.

U_{mf} (m/s)	U_{mb} (m/s)
0,0034	0,0073

Por lo tanto, el gas debe permanecer con una velocidad superficial comprendida entre estas dos para que el lecho de catalizador se mantenga en fluidización homogénea. Entre estas velocidades se consigue un movimiento de partículas sin aparición de grandes burbujas.

Conociendo el área transversal del reactor y el caudal de nitrógeno introducido, la velocidad superficial del mismo dependerá de la carga introducida.

El área transversal del reactor se calcula mediante el diámetro del mismo.

$$S = \pi \cdot r^2$$

donde r (radio interior del reactor)= 8mm. Luego la superficie transversal del reactor es **201mm²**

El rango de flujo másico de carga introducido variará entre 1 y 8 g/min. La densidad de la carga es de 0,389 kg/dm³

A continuación se muestra un estudio de sensibilidad de la velocidad del gas para diferentes flujos de carga.

4.2.1.1. Resultados del diseño

Las condiciones estándares del ensayo MAT fijan la temperatura de reacción en 535°C. Tradicionalmente, se utiliza este ensayo para comparación de la actividad intrínseca de diferentes catalizadores, por lo que, para poder establecer comparaciones entre catalizadores o monitorizar la evolución de la actividad de un catalizador con el tiempo, se realiza el ensayo siempre en las mismas condiciones (temperatura y carga). Sin embargo, también se pueden utilizar el equipo para otros estudios de proceso (por ejemplo, influencia de las condiciones de operación sobre los rendimientos, para un determinado catalizador, etc) en cuyo caso se podría modificar la temperatura de reacción. En el lecho fluido, la temperatura de reacción es constante siempre y cuando se mantenga una correcta fluidificación.

Se ha realizado un estudio de sensibilidad de la velocidad del gas en función del flujo másico de carga frente a diferentes temperaturas para comprobar que el ensayo se puede realizar dentro de un rango de temperaturas, aunque la temperatura de reacción fijada sea 535°C, y para elegir el caudal de entrada de nitrógeno de fluidización adecuado para mantener las condiciones de fluidización del catalizador.

Para obtener la velocidad del gas en función del flujo másico de carga se suman los caudales de nitrógeno y de carga introducidos. Con este dato y con la sección transversal del reactor se obtiene la velocidad de la mezcla.

A continuación se muestran los diferentes estudios para 3 temperaturas diferentes.

- La presión relativa es de 1 atm para todos los casos.
- Las condiciones de operación dadas por Repsol YPF sugieren un caudal de nitrógeno de fluidización de entre 6 y 10 cc/min.

4.2.1.1.1. $T=520^{\circ}\text{C}$

Tabla 4.6. Caudal real de nitrógeno y de carga a 520°C para 0,008 l/min de nitrógeno y 8 g/min de carga.

	N₂		Carga	
P	1	atm	1	atm
T ^a gas	520	°C	520	°C
T ^a gas	793	K	793	K
Caudal a 15°C	0,008	l/min	8	g/min
Caudal real a 520°C	0,02202	l/min	0,05660	l/min

Para calcular el caudal real a la temperatura de reacción se utiliza la ley de los gases ideales.

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1 \cdot n_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2 \cdot n_2} \Rightarrow n_1 = n_2 \Rightarrow V_2 = V_1 \cdot \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{p_1}{p_2}$$

donde V_2 es el volumen real.

Tabla 4.7. Caudal total de nitrógeno y de carga a 520°C para 0,008 l/min de nitrógeno y 8 g/min de carga.

Caudal total	0,07861	l/m
d tubería	0,016	m
Área transversal	0,00002011	m ²
v gas	7,414	mm/s

donde

El caudal total es la suma del caudal de carga y de nitrógeno.

El diámetro de la tubería está definido desde el planteamiento inicial.

La velocidad del gas es el cociente entre el caudal total y el área transversal.

A continuación se muestran más resultados para esta misma temperatura y diferentes caudales de caudal de nitrógeno y de carga.

Tabla 4.8. Velocidad superficial del gas para una temperatura de 520°C con diferentes caudales de entrada de nitrógeno y de carga.

Caudal de nitrógeno (cm ³ /min)	Caudal de carga (g/min)	Velocidad del gas (mm/s)
6	1	2,225
	2	2,892
	3	3,559
	4	4,226
	5	4,894
	6	5,561
	7	6,228
	8	6,895
7	1	2,484
	2	3,151



	3	3,819
	4	4,486
	5	5,153
	6	5,82
	7	6,488
	8	7,155
8	1	2,744
	2	3,411
	3	4,078
	4	4,745
	5	5,413
	6	6,08
	7	6,747
	8	7,414
9	1	3,003
	2	3,67
	3	4,388
	4	5,005
	5	5,672
	6	6,339
	7	7,007
	8	7,674
10	1	3,263
	2	3,93
	3	4,597
	4	5,265
	5	5,932
	6	6,599
	7	7,266
	8	7,933

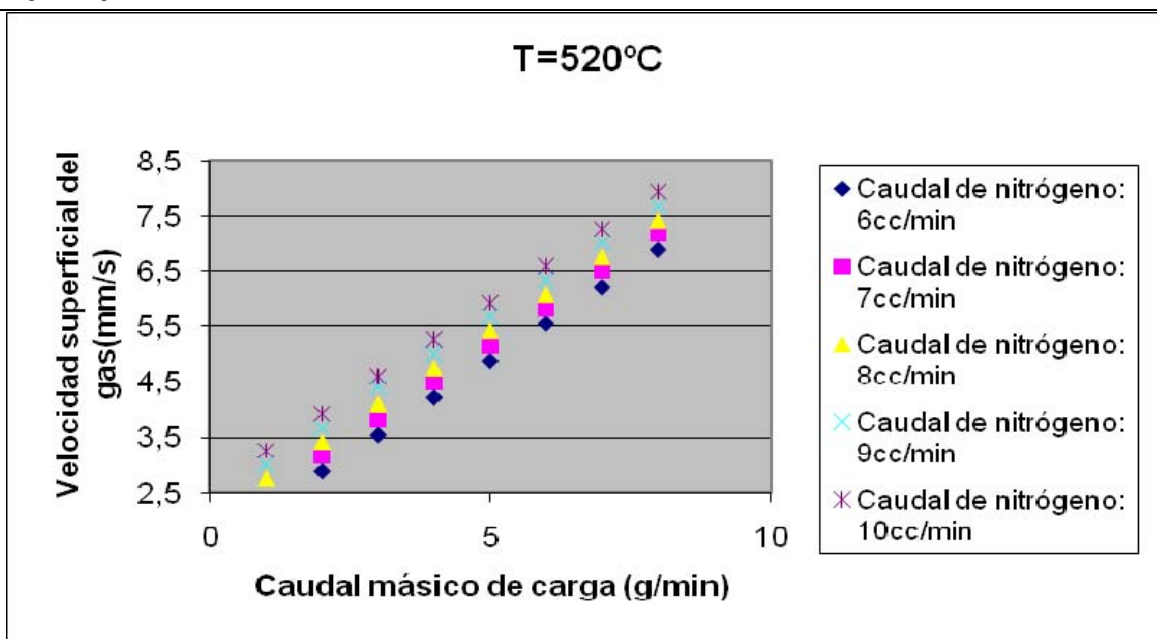


Figura 4.11. Velocidad superficial del gas en función del caudal de nitrógeno y flujo másico de carga a T=520°C.

4.2.1.1.2. T=535°C

Tabla 4.9. Velocidad superficial del gas para una temperatura de 535°C con diferentes caudales de entrada de nitrógeno y de carga.

Caudal de nitrógeno (cc/min)	Caudal de carga (g/min)	Velocidad del gas (mm/s)
6	1	2,267
	2	2,974
	3	3,626
	4	4,306
	5	4,986
	6	5,666
	7	6,346
	8	7,026



7	1	2,531
	2	3,211
	3	3,891
	4	4,571
	5	5,251
	6	5,93
	7	6,61
	8	7,29
8	1	2,796
	2	3,475
	3	4,155
	4	4,835
	5	5,515
	6	6,195
	7	6,875
	8	7,555
9	1	3,06
	2	3,74
	3	4,42
	4	5,1
	5	5,779
	6	6,459
	7	7,139
	8	7,819
10	1	3,325
	2	4,004

	3	4,684
	4	5,364
	5	6,044
	6	6,724
	7	7,404
	8	8,084

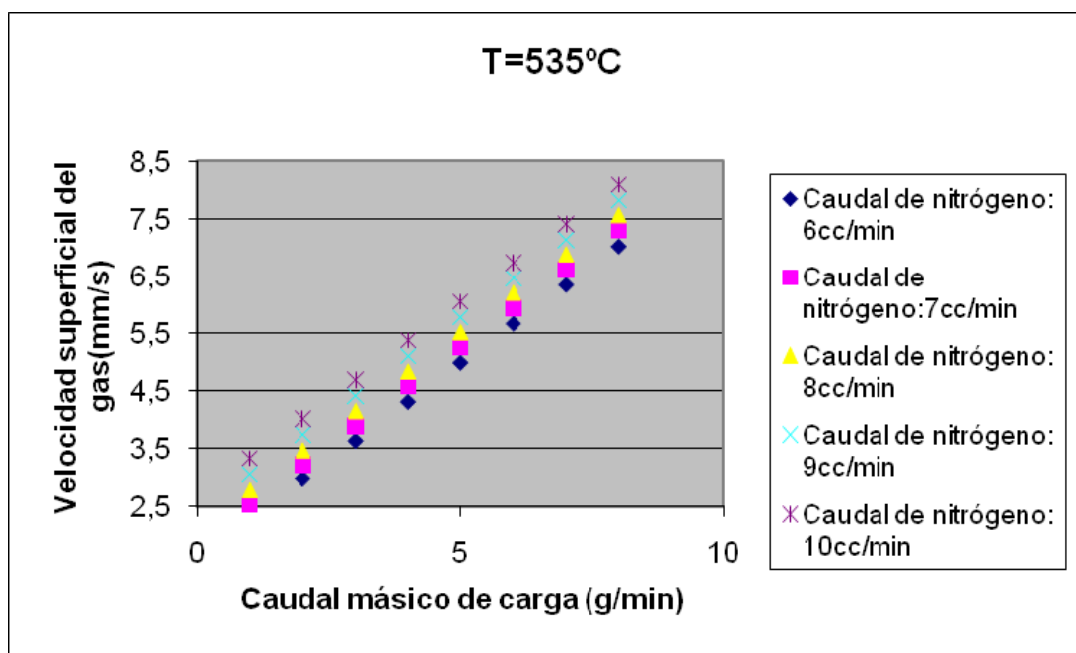


Figura 4.12. Velocidad del gas en función del caudal de nitrógeno y flujo másico de carga a T=535°C.

4.2.1.1.3. $T=550^{\circ}\text{C}$

Tabla 4.10. Velocidad superficial del gas para una temperatura de 550°C con diferentes caudales de entrada de nitrógeno y de carga.

Caudal de nitrógeno (cc/min)	Caudal de carga (g/min)	Velocidad del gas (mm/s)
6	1	2,309
	2	3,001
	3	3,694
	4	4,386
	5	5,079
	6	5,771
	7	6,464
	8	7,156
7	1	2,578
	2	3,271
	3	3,963
	4	4,656
	5	5,348
	6	6,041
	7	6,733
	8	7,425
8	1	2,847
	2	3,54
	3	4,232
	4	4,925
	5	5,617

	6	6,31
	7	7,002
	8	7,695
9	1	3,117
	2	3,809
	3	4,502
	4	5,194
	5	5,887
	6	6,579
	7	7,272
	8	7,694
10	1	3,386
	2	4,079
	3	4,771
	4	5,464
	5	6,156
	6	6,849
	7	7,541
	8	8,234

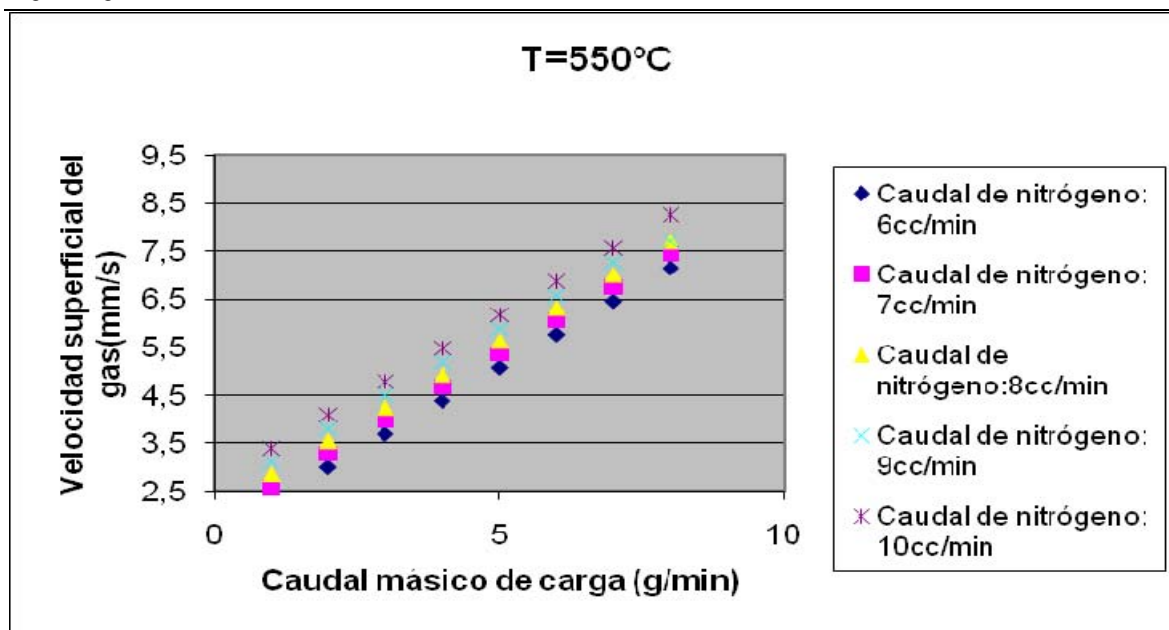


Figura 4.13. Velocidad del gas en función del caudal de nitrógeno y flujo másico de carga a T=550°C.

Analizando los datos, se observa un crecimiento de la velocidad del gas al aumentar la temperatura y al aumentar el caudal másico de entrada de carga. También es mayor esta velocidad si se incrementa el caudal de nitrógeno de fluidización.

En las tablas de resultados aparecen en color verde los datos de velocidad del gas que se encuentran dentro del rango de régimen fluidizado, y en naranja los valores que no cumplen los límites.

En los tres estudios de diferentes temperaturas se aprecia que los peores valores de velocidad se dan para caudales de entrada de nitrógeno de fluidización de 6 cm³/min y 10cm³/min. Con un caudal de entrada de nitrógeno de 8cm³/min se obtienen los mejores valores tanto mínimos como máximos de velocidad del gas, cercanos al límite inferior y al límite superior del rango de velocidades de fluidización. Por lo tanto, el caudal de entrada de nitrógeno introducido será de 8cm³/min.

Finalmente, las condiciones de operación utilizadas para los cálculos son:

Temperatura: 535°C.

Caudal de nitrógeno de fluidización: 8 cm³/min.

Masa de catalizador introducido en el reactor: 1-8g.

Caudal másico de carga introducida: 1-8g/min.

Densidad del lecho fluidizado: 0,55-0,75g/ml. Estos valores son recomendados por Repsol YPF.

Tabla 4.11. Volumen del lecho fluidizado para 1g de catalizador.

Masa de catalizador útil	1,0	g
Densidad del lecho fluidizado	0,55	g/ml
Volumen del lecho fluidizado	1,8	ml

Para explicar cómo se obtienen los resultados, se muestra un ejemplo de cálculo para 1g de catalizador y una densidad de lecho fluidizado de 0,55 g/ml.

Hay que tener en cuenta que no todo el catalizador introducido en el reactor se involucra en la reacción, por lo tanto se debe contar con un volumen de catalizador muerto.(Ver Figura 4.10). Se trata de una masa de catalizador que no entra a formar parte de la reacción. La altura del volumen de catalizador muerto se ha tomado como 3mm, aproximadamente la tercera parte de la altura del lecho de catalizador útil. Esta estimación está basada en la experiencia de ensayos anteriores con otros equipos.

Tabla 4.12. Masa de catalizador total que es necesario introducir.

Volumen del troncocono	1563	mm ³
Altura del lecho de catalizador útil (4)Ver Figura 4.13	9,04	mm

Altura del lecho de catalizador (desde el inicio de la sección cilíndrica, (4)+(5)) Ver Figura 4.13	12,04	mm
Altura del lecho de catalizador (incluido el cono (1)+(4)+(5)) Ver Figura 4.13	27,0	mm
Masa de catalizador que no reacciona (volumen muerto)	0,00186	kg

MASA DE CATALIZADOR TOTAL	2,86	g
----------------------------------	------	---

En la siguiente tabla aparecen los valores de altura de lecho de catalizador en función de la masa introducida y de la densidad del lecho fluidizado.

Tabla 4.13. Altura del lecho de catalizador

Masa de catalizador (g)	de útil	Densidad del lecho fluidizado (g/ml)	Altura lecho útil (mm)	Altura lecho total (mm)	Altura de lecho + cono (mm)
1		0,55	9,04	12,04	27
		0,65	7,65	10,65	25,7
		0,75	6,63	9,63	24,6
2		0,55	18,09	21,09	36,1
		0,65	15,3	18,3	33,3
		0,75	13,26	16,26	31,3
3		0,55	27,13	30,13	45,1
		0,65	22,96	25,96	41
		0,75	19,89	22,89	37,9
4		0,55	36,17	39,17	54,2
		0,65	30,61	33,61	48,6
		0,75	26,53	29,53	44,5
5		0,55	45,21	48,21	63,2
		0,65	38,26	41,26	56,3
		0,75	33,16	36,16	51,2
6		0,55	54,26	57,26	72,3
		0,65	45,91	48,91	63,9
		0,75	39,79	42,79	57,8
7		0,55	63,3	66,3	81,3
		0,65	53,56	56,56	71,6
		0,75	46,42	49,42	64,4
8		0,55	72,34	75,34	90,3
		0,65	61,21	64,21	79,2
		0,75	53,05	56,05	71,1



Para el diseño en condiciones seguras, habrá que utilizar la altura de lecho mayor. Ésta altura es 72,34 mm de altura de lecho útil y se obtiene para una masa de 8g (la mayor del rango) de catalizador y una densidad de lecho de 0,55 g/ml.

Si contamos con el volumen de catalizador que no reacciona, la altura que alcanzará el mismo dentro del reactor será de 9.03 cm. Para alcanzar esta altura será necesario introducir una cantidad de 9.86 g de catalizador.

4.2.2. Horno

La función del horno en el MATF es la de aportar la potencia necesaria para alcanzar y mantener la temperatura de reacción. Se trata de un horno de forma cilíndrica y de paredes interiores cerámicas.

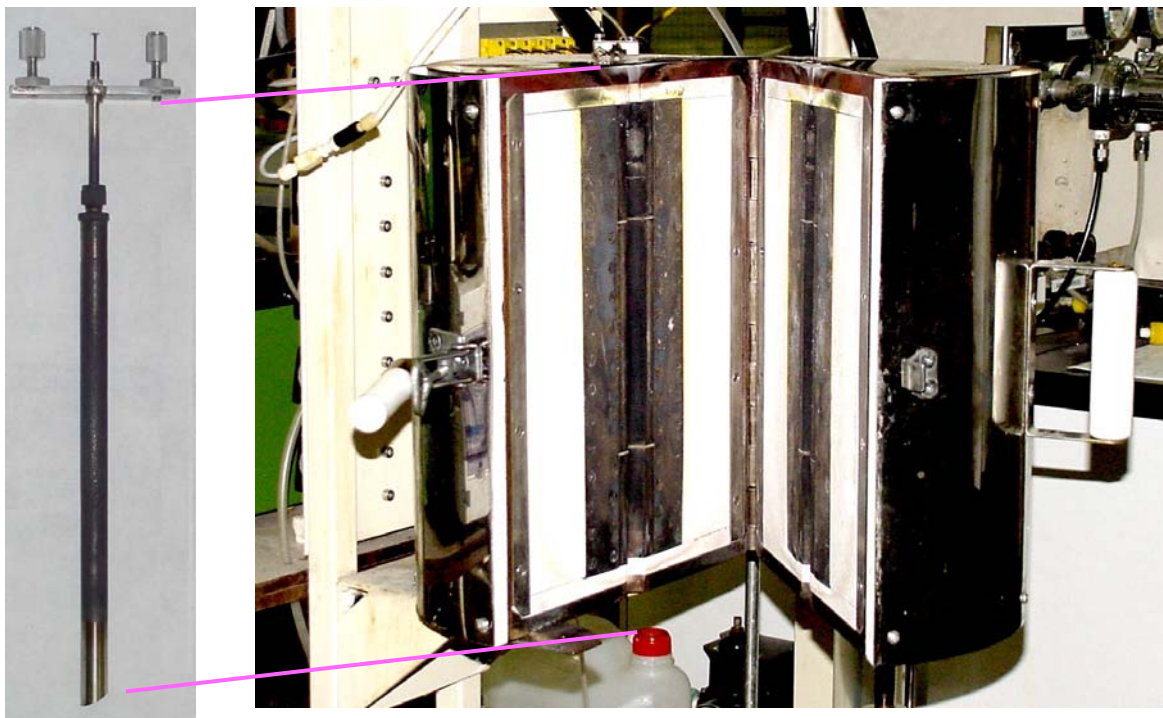


Figura 4.14. Fotografía del horno utilizado actualmente en el ensayo MAT. Fuente: Repsol-YPF. Laboratorio de FCC.

Es necesario comentar que el reactor aloja en su interior un precalentador para aumentar la temperatura de la carga por encima de 500°C. Este precalentador es un tubo cilíndrico que se encaja en la parte superior del interior del reactor. El inyector de la carga se introduce por la parte superior del reactor y la carga entra en el precalentador. Existe una zona donde la carga queda precalentada y después sale por tres orificios simétricos y queda encerrada entre el reactor y el precalentador.

Es un elemento importante para los cálculos, ya que se produce a través de él una transferencia de calor por conducción a la carga.

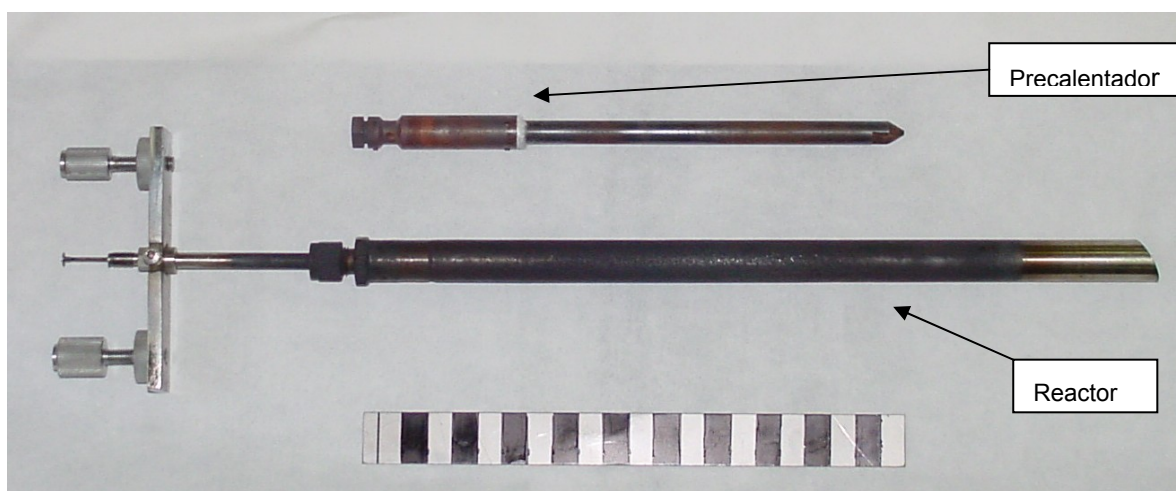


Figura 4.15. Reactor y precalentador. *Fuente: M.A. Escudero*



Figura 4.16. Detalle del precalentador *Fuente: M.A. Escudero*

4.2.2.1. Balance energético de la carga

En este apartado se calcula la potencia necesaria para calentar la mezcla hasta la temperatura de reacción.

El caudal de calor necesario para calentar la carga desde 40°C hasta 535°C será, por balance de calor según la siguiente ecuación:

$$\dot{Q} = \dot{m} \cdot C_p \cdot (T_f - T_i)$$

donde

\dot{Q} es el caudal de calor (W)

\dot{m} es el flujo másico de carga (g/s)

C_p es el calor específico de la carga (J/kgK) a una temperatura de 500°C.

T_f es la temperatura que alcanza la carga (535°C)

T_i es la temperatura a la que se introduce la carga (40°C). (Valor de Temperatura recomendado por Repsol YPF)

A continuación aparece el balance energético del sistema para diferentes cantidades de carga introducidas.

Tabla 4.14. Balance energético para diferentes flujos másicos de carga.

Carga (g)	Tiempo de inyección (s)	Calor necesario (W)
1	12	96,7
	16	72,5
	20	58
2	12	193,4
	16	145,1
	20	116,1
3	12	290,1
	16	217,6
	20	174,1
4	12	386,9
	16	290,1

	20	232,1
5	12	483,6
	16	362,7
	20	290,1
6	12	580,3
	16	435,2
	20	348,2
7	12	677
	16	507,8
	20	406,2
8	12	773,7
	16	580,3
	20	464,2

Tabla 4.15 Balance energético para 4 g de carga introducidos en 12 s

Balance energético		
Carga	4	g
Tiempo de inyección carga	12	s
Caudal de carga	0,333	g/s
	3,33E-04	kg/s
Cp carga	2344,6	J/(KgK)
T ^a inicial	313	K
T ^a final	808	K
Calor necesario para calentar hasta 535°C	386,9	W

Se ha calculado el calor necesario para 4 g de carga en 12 segundos porque es el flujo necesario para igualar las condiciones del ensayo a las condiciones de la Planta Piloto de FCC del Centro Tecnológico de Repsol YPF (Móstoles). Se ha establecido una

comparativa de diferentes cantidades y tiempos de inyección de carga para posibles ensayos posteriores.

Por lo tanto, el calor necesario para calentar la carga será 386,9 W. A partir de ahora, este calor será q_0 .

4.2.2.2. Cálculo de la longitud del precalentador

Una vez conocido el calor necesario para calentar la carga se puede calcular la longitud del precalentador. Suponiendo un comportamiento en estado estacionario, despreciando la conducción axial a lo largo de las paredes del precalentador en relación a la conducción radial, y considerando homogénea la temperatura de reacción en la mayor parte del volumen del lecho fluido (salvo en una región pegada a las paredes) e igual a la temperatura de salida del inyector, la longitud del precalentador se puede calcular de la siguiente manera:

$$q_0 = U \cdot A \cdot \Delta T_{lm} = \frac{\Delta T_{lm}}{R_{tTOTAL(0 \rightarrow 3)}} = \frac{\Delta T_{lm}}{R'_{tTOTAL(0 \rightarrow 3)} / L} \Rightarrow L = \frac{q_0 \cdot R'_{tTOTAL(0 \rightarrow 3)}}{\Delta T_{lm}}$$

donde

q_0 es el calor necesario para calentar la carga.

U es el coeficiente global de transferencia de calor entre los gases del interior del precalentador y la temperatura del lecho fluido. U se refiere a la superficie para la que se ha calculado el área A de paso de calor.

ΔT_{lm} es la diferencia de temperatura logarítmica media entre los gases del interior del precalentador y la temperatura del lecho fluidizado.

$R_{tTOTAL(0-3)}$ es la resistencia térmica total calculada entre el interior del precalentador y el lecho fluidizado.

El siguiente paso es calcular la resistencia térmica total. Para ello, es necesario calcular las resistencias térmicas que existen entre estas dos zonas. En la figura 4.17 se observa un gráfico que ayuda a comprender el mecanismo de transmisión de calor que se produce en el interior del reactor.

La resistencia térmica total entre el interior del precalentador y la zona de reacción es:

$$R_{iTOTAL(0 \rightarrow 3)} = \frac{1}{h_1 \cdot A_1} + \frac{\ln(r_2 / r_1)}{2\pi k L} + \frac{1}{h_2 \cdot A_2}$$

Existen tres resistencias térmicas:

1. Convección en el interior del precalentador (R_{t1})
2. Conducción a través de las paredes del precalentador (R_{t2})
3. Convección entre las pared exterior del precalentador y el lecho fluidizado (R_{t3})

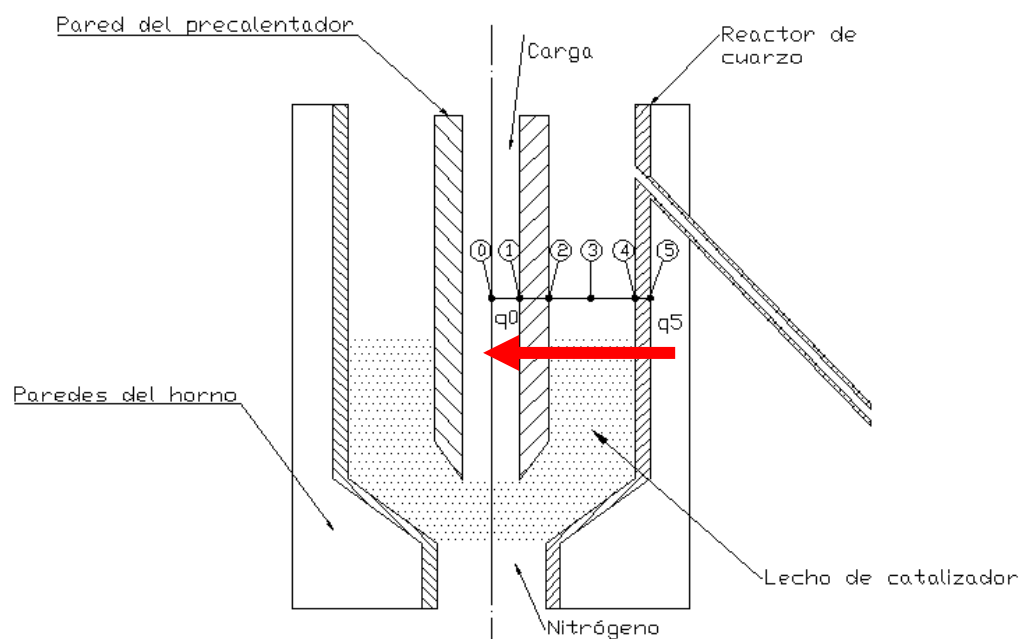


Figura 4.17. Esquema de transferencia de calor en la sección del reactor y precalentador.

La correlación experimental utilizada para determinar el coeficiente de transferencia de calor depende del régimen del fluido (número de Reynolds que determina régimen laminar si $Re < 2000$, turbulento si $Re > 4000$ y de transición en el intervalo medio). Este a su vez varía en función de la carga que se desee introducir y del diámetro de la conducción por la que desciende la carga.

Las propiedades de la carga utilizadas se muestran en la Tabla 4.16.

Tabla 4.16. Propiedades de la carga a la temperatura media.

Presión relativa (atm)	1
Densidad (Kg/m ³)	0,695
Viscosidad (Pa·s)	4,92·10 ⁻⁵
Conductividad térmica (W/(m·K))	0,1
Calor específico (J/(Kg·K))	2344,6

Resistencia térmica 1 (interior del precalentador): En el interior del precalentador existe transferencia de calor por convección. Dentro del precalentador únicamente está la carga. Se utilizan las propiedades de la misma para los cálculos.

Tabla 4.17. Resistencia térmica 1.

Resistencia térmica 1	
Diámetro (m)	0,0015875
Superficie (m ²)	1,98E-06
Velocidad (m/s)	142,071
Número de Reynolds	5428,45
Número de Prandtl	1,15
Nusselt	22,97
Coefficiente de convección (h)	1446,99

Los cálculos se hacen para régimen turbulento porque $Re > 5000$. La ecuación utilizada para obtener el número de Nusselt se ha obtenido del libro Transferencia De Calor A. F. Mills (Editorial McGraw-Hill). Es la siguiente:

$$Nu = 0,022 Re^{0,8} Pr^{0,5}$$

Validez: Gases; $0,5 < Pr < 1$; $Re \geq 5000$

Una vez obtenido el número de Nusselt, se calcula el coeficiente de convección:

$$h = \frac{Nu \cdot k}{d_i} \left[\frac{1}{h_1 \cdot A_1} = \frac{0,1386}{L} \right]$$

Siendo $A_1 = \pi \cdot D \cdot L$

Resistencia térmica 2: Conducción a través del precalentador de acero

Tabla 4.18. Resistencia térmica 2

Resistencia térmica 2	
Conductividad térmica (W/mK)	16,3
Radio exterior (m)	0,0062
Radio interior(m)	0,0015875

$$\frac{\ln(r_2 / r_1)}{2\pi kL} = \frac{0,0133}{L}$$

Resistencia térmica 3: Convección entre las pared exterior del precalentador y el lecho fluidizado. En esta zona del reactor se encuentran mezclados la carga, el nitrógeno de fluidización y el lecho de catalizador

Esta resistencia será despreciada porque se supondrá que existe la misma temperatura en la pared exterior del precalentador y el lecho debido a la homogeneización de temperaturas dentro del lecho y al equilibrio térmico que provoca la radiación fuera del lecho.

Por lo tanto, la resistencia térmica total en función de la longitud es:

$$R_{iTOTAL(0 \rightarrow 2)} = \frac{0,1386}{L} + \frac{0,0133}{L} = \frac{0,1519}{L} \Rightarrow R'_{iTOTAL(0 \rightarrow 2)} = 0,1519 K / W$$

$$\Delta T_{lm} = \frac{(535 - 292,5) - (535 - 40)}{\ln\left(\frac{535 - 292,5}{535 - 40}\right)} = 353,86$$

$$L = \frac{q_0 \cdot R'_{iTOTAL(0 \rightarrow 2)}}{\Delta T_{lm}} = \frac{386,9 \cdot 0,1519}{353,86} = 0,1661m$$

Por lo tanto, la longitud del precalentador será de **16,61cm**

La longitud del reactor será la suma del precalentador más la parte de catalizador que no reacciona más la parte troncocónica.



Por lo tanto, la longitud total del reactor es: **16,79 cm**

Para el desarrollo de los cálculos se ha supuesto que la superficie del precalentador estaba completamente rodeada por el lecho, sin embargo, el valor de longitud obtenido es mayor que la altura del lecho. Debido a la alta temperatura del conjunto, la participación de radiación entre la superficie del lecho y la superficie exterior del precalentador homogeneiza la temperatura en la superficie del precalentador, con lo que la temperatura en la pared exterior del precalentador seguiría siendo homogénea e igual a la del lecho incluso fuera del lecho y, por lo tanto, los cálculos son correctos.

4.2.2.3. Cálculo de la potencia del horno

Para calcular la potencia del horno se considerará un volumen de control. A continuación se observa un esquema que ayudará a la comprensión del cálculo.

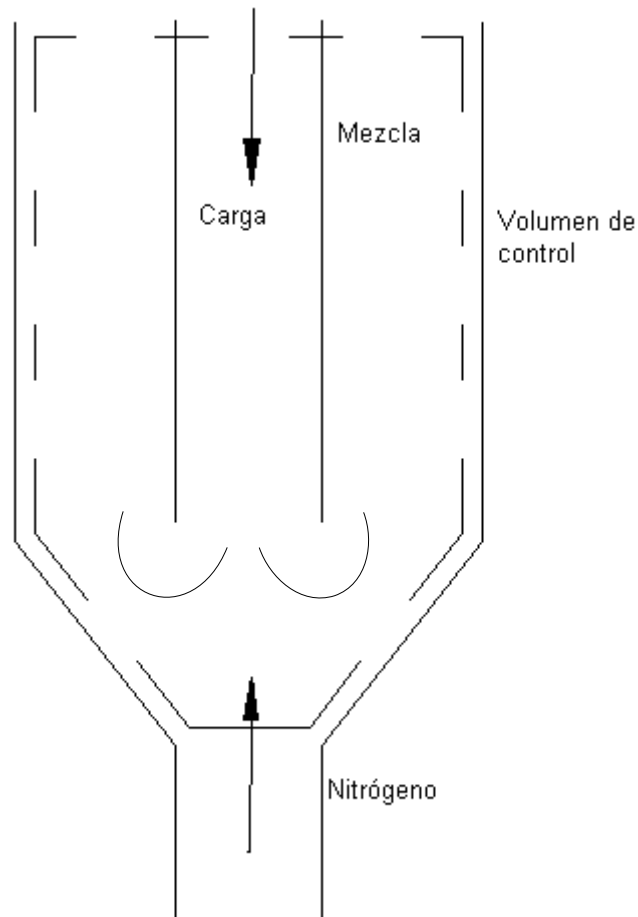


Figura 4.18. Volumen de control en el reactor.

Realizando un balance de energía sobre el volumen de control se puede obtener una expresión aproximada de la potencia del horno. En la siguiente ecuación se ha supuesto que los gases de la mezcla abandonan el reactor a la misma temperatura del lecho, lo cual es una aproximación que puede considerarse cercana a la realidad pues las paredes de la sección anular por encima de la superficie del lecho se encuentran a una temperatura muy semejante a la del lecho en razón del equilibrio térmico que causa la radiación entre superficies de sólidos.

$$\frac{dE_{vc}}{dt} = 0 = q_{horno} + \dot{m}_{carga} \cdot h_{carga} + \dot{m}_N \cdot h_N - (\dot{m}_{carga} + \dot{m}_N) \cdot h_{mezcla}$$

$$q_{horno} = (\dot{m}_{carga} + \dot{m}_N) \cdot h_{mezcla} - (\dot{m}_{carga} \cdot h_{carga} + \dot{m}_N \cdot h_N) = \dot{m}_{carga} \cdot (h_{mezcla} - h_{carga}) + \dot{m}_N \cdot (h_{mezcla} - h_N)$$

$$q_{horno} \cong \dot{m}_{carga} \cdot (C_{p(mezcla)} \cdot T_{lecho} - C_{p(carga)} \cdot T_{carga(x=0)}) + \dot{m}_N \cdot (C_{p(mezcla)} \cdot T_{lecho} - C_{p(N)} \cdot T_N)$$

En la siguiente tabla aparecen las propiedades y condiciones del nitrógeno, de la carga y de la mezcla necesarias para obtener la potencia del horno:

Tabla 4.19. Condiciones de los gases del interior del reactor.

Nitrógeno	Calor específico (J/kgK)	1040
	Gasto (kg/s)	3,00E-07
	Temperatura (K)	343
Carga	Calor específico (J/kgK)	2344,6
	Caudal (kg/s)	3,33E-04
	Temperatura (K)	313
Mezcla	Calor específico (J/kgK)	2421
	Temperatura (K)	808

La potencia del horno necesaria es de: **407,51W**

4.2.3. Bomba

La alimentación de la carga se realizará a través de una bomba que asegure máximo control, estabilidad y precisión. Para garantizar la mayor eficiencia de la bomba en cualquier posible situación ésta estará provista de una contrapresión de 30 bares que asegura completamente la eliminación de pulsos de alimentación.

Para el equipo descrito se necesitará una bomba de impulsión para “Cromatografía líquida de alta eficiencia” (HPLC).

4.2.3.1. Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC)

La cromatografía es un método físico de separación basado en la distribución de los componentes de una mezcla entre dos fases miscibles, una fija o estacionaria y otra móvil. En la cromatografía líquida, la fase móvil es un líquido que fluye a través de una columna que contiene a la fase fija.



La cromatografía líquida clásica se lleva a cabo en una columna generalmente de vidrio, la cual está rellena con la fase fija. Después de sembrar la muestra en la parte superior, se hace fluir la fase móvil a través de la columna por efecto de la gravedad.

Con el objeto de aumentar la eficiencia en las separaciones, el tamaño de las partículas de fase fija se fue disminuyendo hasta el tamaño de micrones, lo cual generó la necesidad de utilizar altas presiones para lograr que fluya la fase móvil. De esta manera, nació la técnica de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), que requiere de instrumental especial que permita trabajar con las altas presiones requeridas.

Dependiendo del tipo de fase fija y del tipo de fenómeno físico que provoca la separación, la cromatografía líquida de alta resolución puede ser:

1. Cromatografía de adsorción: La fase fija es un sólido y se utiliza casi exclusivamente sílice (sílica) y en mucha menor medida alúmina.
2. Cromatografía de reparto: En casi todos los casos, como fase estacionaria se utilizan compuestos unidos químicamente a un soporte sólido de sílica. Se la subdivide en fase normal y fase reversa. En la cromatografía en fase normal, la fase fija es polar (como por ejemplo agua o trietilenglicol) y los compuestos menos polares eluyen (diluyen) primero. En la cromatografía en fase reversa, el compuesto unido químicamente es un hidrocarburo alifático y se emplean fases móviles polares. En este caso las sustancias menos polares eluyen primero.
3. Cromatografía iónica: Se utilizan columnas rellenas con resinas de intercambio iónico para separar y determinar iones.
4. Cromatografía de exclusión por tamaño: La fase fija está formada por partículas poliméricas o de sílice que contienen una red uniforme de poros y llevan a cabo un fraccionamiento relacionado con el tamaño molecular.

Las moléculas de mayor tamaño son excluidas y diluyen primero, mientras que las más pequeñas que penetran en los poros son retenidas más tiempo.



EL HPLC es una de las técnicas de laboratorio más utilizada como herramienta analítica para separar y detectar compuestos químicos.

Una parte fundamental de los cromatógrafos de HPLC es la bomba:

Las bombas para HPLC deben cumplir ciertos requisitos fundamentales:

- Deben producir presiones estables hasta 6000 psi.
- Deben mantener el flujo libre de pulsaciones.
- Deben generar intervalos de caudales de flujo (0,1 a 10 ml/min.)
- Sus componentes deben ser resistentes a la corrosión.

Las bombas que se usan en HPLC se pueden clasificar según su funcionamiento y diseño en mecánicas y neumáticas^[9].

4.2.3.2. Características de la bomba elegida

La bomba elegida es la bomba de pistón "GILSON" MODELO 307.

El modelo 307 proporciona flujos constantes y reproducibles en todo el rango de trabajo, desde 0,01 a 10ml./min., y en el de presiones, desde 1 a 600 bar.

La bomba de pistón mod. 307, cubre la mayoría de las aplicaciones cromatográficas y otros tipos de aplicaciones donde se requiera precisión en el flujo y altas condiciones de carga ó presión como en plantas piloto ó ensayos de penetración de fluidos; disponiendo de distintos tipos de cabezales para trabajos con altas concentraciones salinas, bajos pH o fases móviles viscosas o volátiles.

Asimismo, para una mayor comodidad en el laboratorio, el modelo 307 muestra el consumo de solvente y las horas acumuladas de funcionamiento

ESPECIFICACIONES:

• Tipo

Bomba de pistón sencillo con cabezales intercambiables, programable, selección electrónica de la velocidad de retroceso y avance del pistón.

Amortiguador de presión incorporado y monitorización de la presión.

• Rango

Tabla 4.20. Rangos de funcionamiento de la bomba

Flujos	0,01 – 10 ml/min
Presiones	1- 600 bar
Temperatura	0 – 40 °C

- *Amortiguación de pulsos incorporada.*

Menor de 1 % con agua a 1 ml. /min.

- *Modos operativos*

Flujo, volumen de dispensación y programa a distintos tiempos.

- *Precisión y exactitud a 20° en todo el rango de trabajo*

- Coeficiente variación: 0,1 - 0,5 % con soluciones acuosas.

- Error máximo de exactitud: +/- 0,1 % con agua en todo el rango.

- *Materiales en contacto con el líquido:*

Acero inoxidable/titanio, zafiro/cerámica, rubí.

- *Operaciones programables*

- Tiempo: desde 10⁻² a 10⁻⁴ min.

- Sentencias de programa: hasta 25, incluyendo eventos externos

- Flujo: ajustable en ml. /min. desde 0,01 % a 100 % del cabezal.

- Eventos externos: 4 salidas para activar inyectores, autocero integradores o colector de fracciones.

- Capacidad: hasta 10 programas usuario y 4 de seguridad, y hasta 999 ciclos por programa.

- Compresibilidad: 0 a 999-1 Mbar.

- Retroceso: 125 a 1000 ms.

- Volumen de dispensación: desde 0,5 µl a 500 µl.

- *Control opcional mediante Software cromatografico Trilution LC GILSON*

- *Control mediante interfase GSIOC /RS232 y software 706 de programación en*



Figura 4.19. Bomba “Gilson 307”. Fuente: <http://www.artisan-scientific>.

4.2.4. Planos del equipo para test de actividad en lecho fluidizado

Los planos del equipo MATF (test de microactividad en lecho fluidizado) se recogen en el ANEXO I. Estos planos han sido cedidos cortésmente para su inclusión en el presente proyecto fin de carrera por Repsol YPF. El diagrama de tuberías e instrumentos A3-MATF-PID-200-00 corresponde a la instalación del laboratorio. Como se puede observar existen tres entradas de nitrógeno: de inyección (MATF-019-1/16), de arrastre (MATF-012-1/16) y de fluidización (MATF-014-1/16). La corriente de salida del reactor permite la salida de productos hacia el colector de líquidos (D-200) que está sumergido en un baño de hielo y agua.

Cuando se realiza el ensayo, la carga proveniente del depósito D-201 se bombea hasta la entrada del reactor, la válvula de tres vías permite su entrada durante el tiempo de inyección. Al finalizar el tiempo de inyección, la válvula TV-200 gira y permite el paso de nitrógeno de inyección que ayuda a la entrada de la carga.

Después del tiempo de reacción, el catalizador se lava con nitrógeno durante 15 minutos. A la salida del reactor, se encuentra el colector de líquidos (D-200) enfriado con un baño de hielo que permite la condensación de los productos líquidos y los productos gaseosos se recogen en el colector de gases (D-202) junto con el nitrógeno de lavado.

El análisis de los productos se lleva a cabo por cromatografía de líquidos los productos recogidos en el colector de líquidos (D-200) y por cromatografía de gases los productos recogidos en el colector de gases (D-202), los cuales para realizar el análisis se hacen pasar hacia el toma muestras (D-204).

El análisis de coque se realiza por combustión en el equipo de análisis de carbón y azufre C-600 de la compañía LECO.

En cuanto al sistema de control de la instalación existen controladores de flujo para regulación de los caudales de entrada al reactor (FIC-200, FIC-201, FIC-202) y regulación de la temperatura del horno (TIC-201).



Este equipo consta principalmente de dos partes: el reactor o carcasa del reactor, que es de cuarzo y tiene las entradas de las corrientes de nitrógeno de fluidización y del nitrógeno de arrastre y el precalentador, de metal, que se encuentra en el interior del reactor y sobre el se encuentran un termopar multipunto y la conducción de entrada de la carga.

4.2.5. Elaboración del proceso experimental

El procedimiento experimental es semejante al del MAT convencional salvo las diferencias que supone el operar en lecho fluidizado en el reactor. La elaboración de este procedimiento experimental es una de las aportaciones del presente proyecto.

Para un mejor seguimiento del procedimiento servirá de apoyo el plano del equipo para test de actividad A3-MATF-200-PID-00.

A continuación exponen los pasos a llevar a cabo en el ensayo.

SITUACIÓN: El reactor cargado está en el horno, dejando pasar nitrógeno de fluidización para el lavado. Para realizar el ensayo se siguen los pasos que se indican a continuación:

- 1) Se regula el paso de nitrógeno de contrapresión con el controlador de caudal FIC-201.
- 2) Se regula el paso de nitrógeno de inyección con el controlador FIC-200.
- 3) Llenar el depósito de la carga D-201.
- 4) Chequear la bomba, para comprobar que está colocada en la velocidad de inyección adecuada.
- 5) Conectar el tubo procedente de la botella colectora de gas con la parte superior del toma muestras de gas (para limpiarlo soplar con aire). Escribir en él el nombre de muestra y ensayo.
- 6) Tomar un colector de producto y limpiar el exterior con un papel.
- 7) Pesar el colector en una balanza provista de gancho para pesarlo en vertical, o bien sobre un elemento que permita su pesada previamente tarado y anotar el peso en una hoja de datos.



- 8) Cuando hayan transcurrido 30 minutos de lavado de N_2 cerrar paso de nitrógeno de fluidización cerrando la válvula EV-202.
- 9) Conectar el colector al reactor: enroscar el colector en un tapón con una junta tórica pero no hasta el tope. A continuación, sujetando con una mano enguantada el puente del reactor, conectar el conjunto colector-tapón-junta al reactor y girarlo para ajustar la junta tórica al reactor.
- 10) Comprobar que no hay flujo de N_2 (EV-202 cerrada, de acuerdo al punto 9). Conectar la botella colectora de gas (D-202) al colector de líquido (D-200).
- 11) Una vez conectadas, se abren las válvulas de paso de nitrógeno de fluidización (EV-202), de contrapresión (EV-201) lentamente para evitar pérdidas de catalizador hacia la conducción del nitrógeno de contrapresión. Se deja estabilizar unos minutos el reactor para que se fluidice todo el reactor y alcance la temperatura correcta, ya que la entrada de nitrógeno hace descender ligeramente la temperatura.
- 12) Se introduce en el panel de control el tiempo de inyección, de reacción y de lavado con nitrógeno.

Se realiza nuevamente un test de fugas, al igual que se realiza en el ensayo previo.

- 13) Estando en circulación el nitrógeno de fluidización (EV-202 abierta) se cierra la válvula EV-205 y TV-201, de tres vías hacia venteo.
- 14) Se acumula nitrógeno en la instalación durante unos minutos de modo que aumenta la presión.
- 15) Se cierra el flujo de nitrógeno de fluidización (EV-202). De modo que no hay flujo de nitrógeno.
- 16) Se observa la presión indicada en el manómetro. Esperar hasta que esta se estabilice. Si ésta se mantiene constante, no hay fugas.
- 17) Colocar el dewar con una mezcla de hielo y agua y sumergir el colector lo más profundo posible.
- 18) Para liberar presión, se abre lentamente la válvula TV-201 a posición de venteo y EV-205 abierta.
- 19) Cuando el agua deje de gotear, cerrar válvulas TV-201 y EV-205.
- 20) Rellenar con agua la botella colectora de gas por accionamiento del interruptor correspondiente. Observar atentamente el nivel del agua en el colector de gases (D-202). Llenarla hasta el nivel indicado. No retirar la mano del interruptor en toda la operación de llenado.
- 21) Liberar la presión producida por el llenado de la botella abriendo TV-201 y EV-205.



- 22) Conectar la salida de gases de la botella colectora (D-202) al tubo de gas (D-204) por la parte inferior de éste.
- 23) Chequear temporizadores: Inyección 20 sg
Reacción 2s
Lavado 900s
- 24) Esperar hasta que el agua no gotee, cerrar las válvulas TV-201 y EV-205, tirar el agua de la probeta, ponerla de nuevo en la balanza y tarar ésta a cero.
- 25) Arrancar el ensayo conectando Manual-Automático y poniendo el interruptor de arranque en start.
- 26) Anotar en la hoja de datos la lectura del indicador de presión (PI-200).
- 27) En principio, la bomba arranca y hace fluir la carga de forma constante. Chequear si el funcionamiento es el correcto.

Cuando finaliza el tiempo de bombeo (20s), la válvula deslizante cambia de nuevo y pasa la posición de lavado de N₂ y los 900s empiezan a contar.
- 28) Mirar el colector para ver si hay catalizador.
- 29) A dos minutos aproximadamente de los 900s de lavado se pesan dos algodones y se preparan dos viales etiquetados con el nombre de la muestra y el ensayo (si es el A o el B) que se usará para la recogida de producto líquido.
- 30) Cuando falten menos de 100s para finalizar el ensayo, anotar la presión atmosférica en la hoja de datos.
- 31) Cuando acaben los 900s de lavado, poner los interruptores en posición manual (Start y Manual arriba) y anotar en la hoja de datos la lectura del indicador de presión PI-200.
- 32) Abrir las válvulas TV-201 y EV-205 para liberar presión.
- 33) Anotar en la hoja de datos: Temperatura de la botella colectora de gas.
- 34) Esperar hasta que el agua no gotee y anotar el peso de agua desplazada en la hoja de datos.
- 35) Cerrar las válvulas TV-201 y EV-205.
- 36) Recoger la muestra de gas en el cilindro de muestra mediante el llenado de la botella colectora de gas con agua mediante el accionamiento del interruptor S-4 gas sample. Observar el nivel de agua en la botella. Cuando el agua llegue al nivel indicado, se cierra primero la válvula "gas sample" del panel de control, segundo la llave superior del cilindro toma muestra y tercero, la llave inferior del cilindro.
- 37) Analizar H₂ y gases por cromatografía.



- 38) Desconectar el tubo de conexión del colector de líquido a la botella colectora de gases y soltar la conexión del reactor con la válvula de tres vías TV-200.
 - 39) Colocar el dewar lleno de agua+hielo en el sitio bajo el que tenga la pinza para colgar el reactor a fin de que dicho colector quede dentro del dewar al colgar el reactor.
 - 40) Con guantes, coger el reactor por puente con la mano, abrir el horno y sacar el reactor con el colector. Cerrar el horno y tapar los orificios.
 - 41) Colgar el reactor e introducir el colector solidario a él en el dewar con hielo para evitar evaporaciones. (Tener mucho cuidado que no entre agua en el colector por el orificio abierto)
- Realizar los puntos del 44 al 47 rápidamente para evitar evaporación de volátiles del producto líquido.
- 42) Con guantes, coger con una mano enguantada la tuerca del colector y desenroscar el colector. Tener cuidado de no introducirlo dentro del agua.
 - 43) Limpiar la parte superior del colector y la conducción lateral del reactor por dentro y por fuera usando las dos cotonetas. Pesarlas y anotar este valor en la hoja de datos.
 - 44) Secar el colector con un tissue y pesarlo en la balanza. Anotar el peso en la hoja de datos.
 - 45) Tomar el vial con su número de ensayo y quitarle el tapón.
 - 46) Coger el colector de la balanza y homogeneizar el líquido presionando con el pulgar dos veces en la parte abierta más ancha y verter el líquido en los dos viales invirtiendo el colector e introduciendo el tubo fino dentro del vial.
 - 47) Cerrar el vial rápidamente y guardarlo en el refrigerador.
 - 48) Analizar el líquido por cromatografía.
 - 49) Limpiar la conducción por la que desciende la carga (MATF-017) con éter de petróleo y luego acetona a través del tubo de suministro de N_2 por el empalme.
 - 50) Volver a juntar la conexión y abrir las válvulas EV-200 para secar el tubo con N_2 .
 - 51) Limpiar el frasco de vidrio (para poner el catalizador coquizado en él) y escribir en dicho frasco nombre de la muestra y el número del ensayo.

Cada experiencia se realiza por duplicado para tener en cuenta la reproducibilidad de los resultados. Se admite un error del 1% para la conversión.



Existe una hoja de cálculo MATF.xls en la cual se anotan las variables: composición presiones, temperatura anteriormente especificadas. El balance de materia se obtiene:

Cantidad de gases formados: se obtiene por la cantidad de agua desplazada en el colector de gases al liberar presión.

Cantidad de líquidos: por pesada del colector de líquidos, previamente tarado.

Cantidad de líquidos DO y LCO: se fija como un porcentaje de la cantidad recogida en los algodones.

Cantidad de coque: se obtiene por análisis en el equipo C-600 de la compañía LECO.

5. DISEÑO DE UNA UNIDAD DE DESACTIVACIÓN DE CATALIZADOR EN LECHO FLUIDIZADO A ESCALA DE LABORATORIO

5.1. DESACTIVACIÓN CÍCLICA DE CATALIZADOR CON AIRE Y PROPILENO (CPS)

Uno de los retos más difíciles en la evaluación de catalizadores de FCC es desarrollar protocolos de desactivación que simulen el comportamiento de los catalizadores de FCC utilizados en las unidades comerciales. Uno de los objetivos del presente proyecto es realizar un equipo de desactivación CPS en lecho fluidizado, ya que se asemeja más a las condiciones de operación de la planta piloto que el desactivador de lecho fijo utilizado actualmente.

Los catalizadores de FCC están impregnados de metales. Para desactivar un catalizador fresco en el que previamente se han impregnado metales, se utilizará el método de desactivación cíclica con propileno y aire, que se describe a continuación:

El proceso de desactivación cíclica consiste en una serie de ciclos de oxidación-reducción de los metales impregnados en el catalizador. En cada ciclo, el catalizador entra en contacto con una corriente de 50 % en peso de vapor de agua y 50 % en peso de gases de proceso, realizando ciclos alternativos de reducción y oxidación.

Este método fue desarrollado por la empresa Grace. El método estipula dos rutinas de desactivación diferentes (CPS1 y CPS3) que difieren en la duración de los ciclos redox. Cada ciclo de 4 etapas se repite un cierto número de veces, que se fija antes de comenzar la experiencia (el número estándar de ciclos es 30). En el último ciclo puede dejarse el metal impregnado en el catalizador en estado de oxidación reducido (equivalente al catalizador que sale del reactor al regenerador en la unidad de FCC), en cuyo caso se repiten las dos primeras etapas, u oxidado, en cuyo caso se repetirán las cuatro etapas.

Para la rutina de desactivación estándar (CPS1) las cuatro etapas de las que consta cada ciclo son:

- 10 minutos con N₂ (orientativo: caudal de 144 l/h)
- 10 minutos con mezcla de N₂ y propileno al 5 % (orientativo: caudal 144 l/h)
- 10 minutos con N₂ (orientativo: caudal de 144 l/h)

- 10 minutos con mezcla de aire y 4000 ppm de SO₂ (orientativo: caudal de 144 l/h)

Para la rutina de desactivación avanzada (CPS3) las cuatro etapas de las que consta cada ciclo son:

- 2 minutos con N₂ (orientativo: caudal de 144 l/h)
- 30 minutos con mezcla de N₂ y propileno al 5 % (orientativo: caudal 144 l/h)
- 2 minutos con N₂ (orientativo: caudal de 144 l/h)
- 6 minutos con mezcla de aire y 4000 ppm de SO₂ (orientativo: caudal de 144 l/h)

El número de ciclos, tiempo de duración de los mismos y la temperatura de desactivación son variables que se pueden optimizar para conseguir catalizadores desactivados que reproduzcan lo más exactamente posible el comportamiento del E-cat.(catalizador de equilibrio)^[9].

5.2. DESCRIPCIÓN DEL DISEÑO REALIZADO

5.2.1. Condiciones de operación y dimensiones

Las variables de operación de partida para el diseño del desactivador tipo CPS son:

- Cantidad de catalizador a desactivar 100-150g.
- Ciclos de oxidación de 6 minutos
- Ciclos de reducción de 30 minutos.

Uno de los objetivos de este diseño es poder desactivar más de 100g de catalizador en cada ensayo. Hasta el momento se utiliza un equipo de desactivación hidrotérmica capaz de desactivar hasta 50 g de catalizador. Todos los cálculos se han realizado para 100 y 150 g de catalizador.

El catalizador utilizado por Repsol-YPF en el equipo de desactivación contiene Níquel y Vanadio. Cuando el catalizador se encuentra en equilibrio las cantidades de estos metales son:

[Níquel]= 3000 ppm

[Vanadio]= 2200 ppm

Pero el catalizador que se utiliza para ser desactivado es “catalizador fresco”. La proporción de metales en el catalizador fresco es:

$$[Níquel] = \frac{1}{3} \cdot [Níquel(fresco)]$$

$$[Vanadio] = \frac{2}{3} \cdot [Vanadio(fresco)]$$

En la tabla siguiente se observa la proporción de metales impregnados en el catalizador para 100 y 150 g del mismo.

Tabla 5.1. Proporción de metales impregnados en catalizador

Metales en catalizador de equilibrio			
Vanadio		3000 ppm	
Níquel		2200 ppm	
Catalizador (g)	100	150	
Vanadio (g)	0,3	0,45	
Níquel (g)	0,22	0,33	

Metales en catalizador fresco			
Vanadio		2000 ppm	
Níquel		733,33 ppm	
Catalizador	100	150	g
Vanadio	0,2	0,3	g
Níquel	0,073	0,11	g

El siguiente paso es calcular los caudales necesarios de nitrógeno, propileno, SO₂ y aire que hay que introducir en cada ciclo de desactivación.

Para ello hay que tener en cuenta la duración de cada ciclo, la presión y temperatura a la que se produce la reacción y los pesos moleculares de los distintos elementos.

Tabla 5.2. Cálculo de caudales volumétricos y másicos de nitrógeno, propileno y mezcla de SO₂-aire. Los caudales se calculan a 15°C y a 800°C.

<i>Ciclos</i>	<i>Caudal volumétrico</i>	<i>100 g de catalizador</i>	<i>150 g de catalizador</i>	<i>Unidades</i>
REDUCCIÓN 30 minutos	Propileno	0,003	0,005	L/min
	Nitrógeno	0,065	0,097	L/min
	Mezcla	0,068	0,102	L/min
		67,961	101,491	cm ³ /min
	Caudal real mezcla (800°C)	0,25	0,38	L/min
	<i>Caudal másico</i>	<i>100 g de catalizador</i>	<i>150 g de catalizador</i>	<i>Unidades</i>
	Propileno	0,006	0,010	g/min
	Nitrógeno	0,081	0,121	g/min
	Mezcla	0,087	0,131	g/min
	<i>Caudal volumétrico</i>	<i>100 g de catalizador</i>	<i>150 g de catalizador</i>	<i>Unidades</i>
OXIDACIÓN 6 minutos	Oxígeno	0,02	0,03	L/min
	Aire	0,06	0,10	L/min
	Mezcla	0,08	0,12	L/min
		80,91	121,36	cm ³ /min
	Caudal real mezcla (800°C)	0,30	0,45	L/min
	<i>Caudal másico</i>	<i>100 g de catalizador</i>	<i>150 g de catalizador</i>	<i>Unidades</i>
	Oxígeno	0,02	0,04	g/min
	Aire	0,08	0,12	g/min
	Mezcla	0,11	0,16	g/min



En cada ciclo se introduce 50% en masa de mezcla y 50% en masa de agua. Para saber el caudal necesario de agua se estudiará la situación más desfavorable, es decir, se introducirá la misma cantidad de agua que de la mezcla cuyo flujo másico sea mayor. Se procede de esta manera porque el caudal de agua tiene que ser constante y debe ser suficiente tanto para satisfacer las necesidades de agua del ciclo de oxidación como del ciclo de reducción.

Tabla 5.3. Caudales finales introducidos en el equipo de desactivación.

	100 g de catalizador	150 g de catalizador	
Caudal de agua	0,133	0,199	L/min
Caudal de agua a 800°C	0,49	0,74	L/min
Caudal total necesario (mezcla + agua)	0,80	1,19	L/min

Una vez calculados los caudales necesarios para desactivar el catalizador se pueden obtener las dimensiones del reactor de desactivación. Para ello es necesario calcular la velocidad superficial de la mezcla.

Se supondrá una velocidad intermedia entre la velocidad mínima de fluidización (U_{mf}) y la velocidad mínima de burbujeo (U_{mb}).

Las fórmulas utilizadas para calcular las velocidades superficiales son las mismas ecuaciones utilizadas en el diseño del MAT en lecho fluidizado:

Velocidad mínima de fluidización:

$$U_{mf} = 9 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{d_p \cdot 1.8 \cdot [(\rho_p - \rho_g) \cdot g]^{0.934}}{\rho_g \cdot 0.066 \cdot \mu_g \cdot 0.87} \quad [\text{m/s}]$$



donde

$$\rho_p = \frac{\rho_s}{(\rho_s \cdot PV) + 1}$$

Velocidad máxima de burbujeo:

$$U_{mb} = \frac{2.07 \cdot d_p \cdot \rho_g \cdot 0.06 \cdot e^{(0.716 \cdot F45)}}{\mu_g \cdot 0.347} \quad [\text{m/s}]$$

Tabla 5.4. Propiedades del catalizador utilizado.

Diámetro medio de partícula de catalizador (m)	dp	7,7E-5
Densidad esquelética de la partícula (kg /m ³)	ρ _s	2500
Volumen de poro del catalizador, m ³ /kg.	PV	0.00031
Contenido Al en el catalizador, % wt	Al	0.24
Contenido Si en el catalizador, % wt	Si	0.22
Fracción de catalizador con tamaño de partícula < 45 micras	F45	0.05
Densidad media del catalizador, kg/m ³	ABD	860
Tamaño medio de partícula, micras	APS	7.7E-5
Densidad aparente de la partícula de catalizador, Kg./m ³	ρ _p	1408.5
Viscosidad del gas, kg/m·s	m _g	3,76E-5
Densidad del gas, Kg./m ³	ρ _g	0,44156

Con las propiedades del catalizador utilizado, las velocidades límite son:

$$U_{mf} = 0,0023 \text{ m/s}$$

$$U_{mb} = 0,0055 \text{ m/s}$$

Se escogerá una velocidad superficial intermedia para realizar los cálculos de las dimensiones del reactor.

$$U_{mezcla} = 0,0039 \text{ m/s}$$

Con esta velocidad y los caudales anteriormente calculados, se obtienen los siguientes diámetros de tubería para el reactor dependiendo de la masa de catalizador que se introduce.

Tabla 5.5. Diámetro de tubería necesario.

Masa de catalizador	100 g	150 g	
Area transversal	0,00342	0,005	m ²
Diámetro tubería	6,6	8,044	cm

Sabiendo que el lecho del catalizador debe estar fluidizado, se toman diferentes densidades de fluidización para comparar los diferentes resultados. Los valores de densidad del lecho fluido se obtienen de estudios anteriores a la realización de este diseño. Con esta densidad y la masa de catalizador se obtiene el volumen del lecho. A partir de este volumen y del diámetro de la tubería, se calcula la altura del lecho fluidizado.

Tabla 5.6. Altura del lecho de catalizador en estado fluidizado.

Altura del lecho		
Densidad	100g de catalizador	150g de catalizador
0,55 mg/l	5,37 cm	5,37 cm
0,65 mg/l	4,54 cm	4,54 cm
0,75 mg/l	3,94 cm	3,94 cm

Se puede observar que la altura del lecho de catalizador es la misma para 100 g o 150 g. Este resultado es lógico ya que la velocidad superficial calculada únicamente depende de las características específicas del lecho de catalizador.

Como se van a realizar desactivaciones de hasta 150 g de catalizador, la tubería utilizada tendrá un diámetro aproximado de 8 cm. La altura máxima del lecho de catalizador es de 5,37 cm.

En resumen, las variables de diseño y las dimensiones del desactivador tipo CPS son las siguientes:

Tabla 5.7. Variables de diseño y dimensiones del desactivador tipo CPS.

Desactivador tipo CPS	
V fluidización (m/s)	0,0039
L lecho (m)	0,054
D conducción (m)	0,08
Caudales (l/min), a 25°C y 1 atm	
AGUA	0,199
SO ₂ /AIRE	0,12
N ₂ /PROPILENO	0,102

Por tanto, para terminar el proceso de diseño resta el cálculo de la longitud del precalentador y del reactor.

5.2.2. Cálculo del volumen del precalentador

Para el caso del desactivador tipo CPS, el precalentador consiste en la parte baja del reactor rellena de bolas de vidrio que favorecen la transmisión de calor aumentando la superficie de intercambio. Además, estas bolas actúan como distribuidor de vapor. Se pretende calentar la mezcla del vapor y la mezcla de gases hasta una temperatura de 800°C, que es una temperatura objetivo fijada por Repsol-YPF.

Entre las bolas de vidrio y el catalizador se coloca una placa porosa que sirve de separación entre ambos y también ayuda a distribuir el vapor por todo el volumen de catalizador.

En el siguiente esquema se puede observar la ubicación de las partes mencionadas.

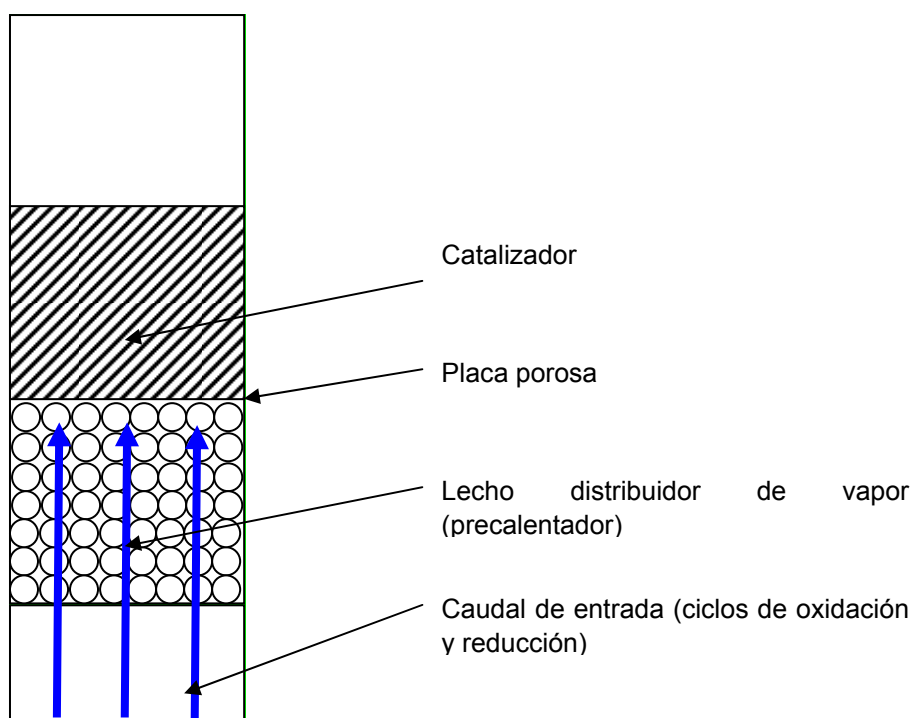


Figura 5.1. Esquema del reactor de la unidad de desactivación de catalizadores

Para las bolas de vidrio se elegirá un diámetro que oscilará entre 1 y 3 mm. Al elegir tamaños pequeños, la mezcla se distribuirá más homogéneamente y será más fácil calentarlas.

Además, al reducir su volumen, las bolas tienen una relación superficie/volumen mayor y por consiguiente es más fácil calentarlas.

El número de bolas necesarias en función de su tamaño. Se calcula conociendo el diámetro del reactor y de las bolas. Por razones de espacio se ha decidido que la longitud del precalentador sea igual a la del lecho de catalizador. Conociendo el área que

ocupan las bolas y el área de la sección del reactor, se calcula el número de bolas en una fila. Como la altura del lecho de catalizador es conocida, se obtiene el número de filas necesarias para conseguir esa altura. Y, por consiguiente, se obtiene el número de bolas totales.

Tabla 5.8. Cálculo del número de bolas necesarias

	100 g de catalizador	150 g de catalizador
Diámetro bolas (mm)	Número de bolas 1 fila	Número de bolas 1 fila
1	1078,39	1617,59
1,5	479,29	718,93
2	269,60	404,40
2,5	172,54	258,81
3	119,82	179,73
	Número de bolas totales	Número de bolas totales
1	57874,52	86811,79
1,5	17148,01	25722,01
2	7234,32	10851,47
2,5	3703,97	5555,95
3	2143,50	3215,25

El volumen ocupado por las bolas es:

$$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot n^{\circ} \text{bolas}$$

Pero para calcular el volumen total del precalentador hay que sumar el volumen que queda entre los huecos que existen entre las bolas

Tabla 5.9. Volumen ocupado por las bolas de vidrio.

<i>Diámetro bolas(mm)</i>	<i>Volumen para 100 g de catalizador(mm³)</i>	<i>Volumen para 150 g de catalizador(mm³)</i>
1	30303,02781	45454,547
1,5	30303,03501	45454,5437
2	30303,04875	45454,5312
2,5	30303,0337	45454,5096
3	30303,01734	45454,526

El volumen total del precalentador es: $V_p = \pi \cdot r^2 \cdot h$

Tabla 5.10. Volumen de los huecos entre las bolas de vidrio. Se calcula restando al volumen total el volumen de las bolas.

<i>Volumen para 100 g de catalizador(mm³)</i>	<i>Volumen para 150 g de catalizador(mm³)</i>
734872,557	1091611,95
<i>Volumen de los huecos entre bolas para 100 g de catalizador (mm³)</i>	<i>Volumen de los huecos entre bolas para 150 g de catalizador (mm³)</i>
704569,48	1046157,43

5.2.3. Balance energético del reactor

El esquema de cálculo es semejante al realizado en el apartado 4.2.2.3 para el cálculo de la potencia del horno del reactor MAT en lecho fluidizado. Por tanto:

- 1) Se calculan los números adimensionales: Re y Pr. En función del valor de estos se toma la correlación que está dentro del intervalo experimental.
- 2) Se calcula el coeficiente individual de transferencia de calor.
- 3) Se calcula la potencia térmica necesaria para calentar la mezcla hasta 800°C

mediante la siguiente ecuación:
$$Q = \frac{\Delta T_{lm} \cdot L}{R'_{TOTAL}}$$

En este caso existen dos resistencias térmicas. Una de convección en el interior del reactor y otra de conducción a través de las paredes del reactor.

$$R_{TOTAL} = \frac{1}{h_1 \cdot A_1} + \frac{\ln(r_2 / r_1)}{2\pi k L}$$

Resistencia térmica 1: Convección en el interior del reactor. En el interior del reactor existe una mezcla de catalizador y de corrientes de oxidación o reducción.

Las propiedades de las corrientes de oxidación y reducción se muestran en la Tabla 5.10. Se han estimado las propiedades con el programa Aspen plus versión V 7.0^[12].

Tabla 5.11. Propiedades de las corrientes a la temperatura de 800°C a 1 atm de presión relativa

	<i>oxidación</i>	<i>reducción</i>
composición (fracción molar)		
SO ₂	0,002	0
N ₂	0,393	0,475
O ₂	0,105	0
Propileno	0	0,025
H ₂ O	0,5	0,5
densidad (Kg/m ³)	0,662	0,443
viscosidad (Pa·s)	2,853E-05	2,59E-05
Conductividad térmica (W/mK)	0,664	0,419
calor específico (J/(Kg·K))	1931	1541

Esta resistencia será despreciada como en el anterior diseño porque la temperatura del lecho es uniforme.

Resistencia térmica 2: Conducción a través de las paredes del reactor. En este caso, el cálculo es el mismo tanto para el ciclo de oxidación como para el de reducción.

Tabla 5.12. Resistencia térmica 2

Resistencia térmica 2	
Conductividad térmica (W/mK)	1,46
Radio exterior (m)	0,04022
Espesor(m)	0,003
Radio interior(m)	0,03872

$$\frac{\ln(r_2 / r_1)}{2\pi kL} = \frac{0,00414}{L}$$

La diferencia de temperaturas logarítmica media es:

$$\Delta T_{lm} = \frac{(1000 - 800) - (1000 - 15)}{\ln\left(\frac{1000 - 800}{1000 - 15}\right)} = 492,37$$

Siendo 1000°C la temperatura a la que se calienta el horno, 800°C la temperatura a la que se produce la reacción y 15°C la temperatura a la que se introducen los gases de entrada.

Por lo tanto, la potencia necesaria para calentar el reactor es de:

$$Q=3429,6 \text{ W}$$

5.2.4. Diseño de planos del desactivador CPS

En el Anexo se recogen los planos para el desactivador tipo CPS. Este plano ha sido cedido cortésmente para su inclusión en el presente proyecto fin de carrera por Repsol YPF. En el plano A3-CPS-PID-100-00 se muestra el diagrama de tuberías e instrumentos del desactivador. El equipo principal es el reactor (R-100) que se encuentra conectado a una conducción conectada a su vez a una válvula de cinco vía. El reactor opera a una temperatura de 800°C, esta temperatura se alcanza gracias al horno que envuelve al reactor (Q-100).

Los gases de salida del reactor salen del reactor por la parte superior y van hacia el exterior pasando previamente por un precipitador de partículas y agua (D-102).

Las unidades se pueden utilizar en distintas condiciones de ensayo de acuerdo con su correspondiente programación. En el ensayo estándar se utilizan 100g de catalizador con ciclos de oxidación de 6 minutos y 30 minutos para los ciclos de reducción, a una temperatura de 800°C.

Una vez finalizados los ciclos de oxidación-reducción el catalizador se lava con nitrógeno manteniendo el lecho fluidizado.

6. CÁLCULO DEL DIÁMETRO DE LAS CONDUCCIONES

Una vez diseñados los equipos, y teniendo en cuenta los caudales de entrada, se calcula el diámetro de las conducciones mediante las siguientes ecuaciones:

$$Q = V \cdot S$$

$$S = \frac{\pi}{4} \cdot D^2$$

donde

Q es el caudal de entrada.

S es la superficie transversal.

D es el diámetro de las conducciones.

Se toma la velocidad típica de paso. En el caso de gases la velocidad típica es de 20m/s y en el caso de líquidos de 2m/s. Estas velocidades se han obtenido del libro *Tosun, I. "Modelling In Transport Phenomena: A Conceptual Approach" Ed. Elsevier 2002*^[10]. Los caudales de entrada se muestran en la Tabla 6.1 para el desactivador tipo CPS y en el Apartado 4.2. para el equipo para test de actividad en lecho fluidizado.

Tabla 6.1. Caudales de entrada para el desactivador CPS.

Caudales (l/min), a 25°C y 1 atm	
AGUA	0,199
SO ₂ /AIRE	0,12
N ₂ /PROPILENO	0,102

Los valores del diámetro se muestran en cada una de las conducciones de los planos que figuran en el Anexo: A3- MATF- PID-200-00 y A3-CPS-PID-100-00.

En el caso de la conducción de salida de vapores del desactivador tipo CPS, esta se diseña para que la pérdida de carga sea lo menor posible. Se ha fijado en una variación inferior al 1%. El cálculo se ha llevado mediante la Ecuación de Fanning:

$$\Delta p = \frac{2 \cdot f \cdot V^2 \cdot L}{D}$$

L es la longitud total de una conducción.

El cálculo del factor de rozamiento se ha calculado según las siguientes ecuaciones para régimen laminar o turbulento respectivamente.

$$f = \frac{16}{Re}$$

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -4 \log \frac{\epsilon}{3,7065 \text{ Diam}} - \frac{5,0452}{Re} \log \frac{\epsilon^{1,098}}{2,8257 \text{ Diam}^{1,098}} + \frac{5,8506}{Re^{0,8981}}$$

Las propiedades para el cálculo se recogen en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Propiedades de las corrientes a la temperatura de 800°C.

	oxidación	reducción
composición (fracción molar)		
SO ₂	0,002	0
N ₂	0,393	0,475
O ₂	0,105	0
Propileno	0	0,025
H ₂ O	0,5	0,5
densidad (Kg/m ³)	0.662	0.443
viscosidad (Pa·s)	2,853E-05	2,59E-05
Conductividad térmica (W/mK)	0.664	0.419
calor específico (J/(Kg·K))	1931	1541

El valor de la densidad se considera constante puesto que no hay una variación significativa (más del 10%) debido a cambios de temperatura y/o presión. La rugosidad de la conducción se considera 0,1mm. El valor obtenido se muestra en el Plano A3-CPS-PID-100-00.

Los diámetros obtenidos se muestran en los planos que figuran en el Anexo dados en pulgadas.

7. CONCLUSIONES

Cuando comenzó a desarrollarse este proyecto, el objetivo más importante era conseguir un diseño acorde con las últimas tecnologías en cuanto a los sistemas de evaluación de catalizadores de FCC.

Muchas de las empresas petroleras más importantes del mundo (Petrobras, Total, Mobil, UOP, Exxon...) utilizan los métodos estudiados en este proyecto. Repsol YPF, como gran empresa del sector necesita disponer de la última tecnología de los procesos petroquímicos.

Una vez finalizado el proyecto, se puede decir que el objetivo principal ha sido alcanzado, ya que se ha conseguido diseñar dos equipos que serán muy útiles en el futuro para el desarrollo de la investigación de nuevos catalizadores.

- Se ha diseñado un nuevo equipo de test de Microactividad en lecho fluidizado que permitirá ser utilizado como una herramienta muy rápida para evaluar catalizadores. Además, los resultados obtenidos con esta herramienta serán más fiables que los obtenidos con los equipos actuales, ya que su comportamiento y condiciones de operación son más semejantes a los utilizados en las refinerías a gran escala.
- Se ha elaborado también un procedimiento experimental que sirve de guía para manejar el equipo y realizar las pruebas necesarias para la investigación de los catalizadores.
- Así mismo, se ha elaborado una hoja de cálculo en la cual se anotan los variables del proceso y se obtiene el análisis de composición.
- Se ha desarrollado una unidad de desactivación de catalizadores a escala de laboratorio. Estos catalizadores se evaluarán después en la unidad MAT de lecho fluidizado. El diseño se ha basado en la técnica CPS, con algunas variables de diseño fijadas por Repsol YPF. Esta unidad también se ajusta con mayor fidelidad a los procesos que ocurren en la industria actual.



- Los diseños realizados se basan en cálculos teóricos y no en un método de ajuste experimental de los dispositivos. Ello permite readaptar el diseño resultante a otras condiciones de operación y a otros catalizadores.
- Se han dibujado los planos y se han calculado las variables más importantes necesarias para el proceso de desactivación, así como la geometría y potencia necesarias.
- El siguiente paso es el proceso de fabricación y la puesta en marcha, que ya ha comenzado, pero que no forma parte de este proyecto.
- Es necesario realizar una crítica a los resultados obtenidos ya que se han realizado simplificaciones como el despreciar resistencias y el suponer algunas condiciones iniciales.
- También pueden aparecer errores asociados con la incertidumbre de otros datos como son las propiedades de las sustancias o de las correlaciones utilizadas para calcular el número de Nusselt (que tienen ellas mismas un error del 20%)
- Estas simplificaciones pueden generar errores en los cálculos y es posible que en la etapa de pruebas con el equipo se detecten irregularidades que serán necesarias modificar

7.1. RESUMEN DE LOS PRINCIPALES RESULTADOS OBTENIDOS

7.1.1. Equipo de Microactividad en lecho fluidizado

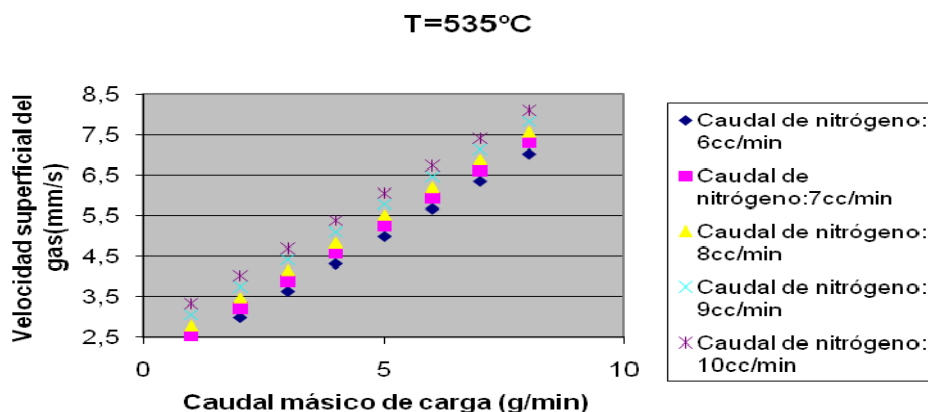
Estudios de sensibilidad de la velocidad superficial del gas para una temperatura de 535°C con diferentes caudales de entrada de nitrógeno y carga.

Tabla 7.1. Variación de la velocidad superficial del gas a 535°C

Caudal de nitrógeno (cc/min)	Caudal de carga (g/min)	Velocidad del gas (mm/s)
6	1	2,267
	2	2,974
	3	3,626
	4	4,306
	5	4,986
	6	5,666
	7	6,346
	8	7,026
7	1	2,531
	2	3,211
	3	3,891
	4	4,571
	5	5,251
	6	5,93
	7	6,61
	8	7,29
8	1	2,796
	2	3,475



	3	4,155
	4	4,835
	5	5,515
	6	6,195
	7	6,875
	8	7,555
9	1	3,06
	2	3,74
	3	4,42
	4	5,1
	5	5,779
	6	6,459
	7	7,139
	8	7,819
10	1	3,325
	2	4,004
	3	4,684
	4	5,364
	5	6,044
	6	6,724
	7	7,404
	8	8,084



Este estudio se ha realizado para elegir el caudal de nitrógeno de fluidización que hay que inyectar al reactor para que el lecho de catalizador se mantenga en estado de fluidización. Se ha realizado el estudio también a 520°C y a 550°C. Para todas las temperaturas se observa un aumento lineal de la velocidad superficial del gas al aumentar el caudal de nitrógeno y el gasto másico de la carga. Se ha escogido un caudal de nitrógeno de 8cc/min debido a que con este valor se obtienen los valores de velocidad deseados. Sólo hay dos valores que no entran dentro del rango de velocidades de fluidización y son valores cercanos a los límites.

Una vez conocidas las condiciones de operación se han calculado las variables geométricas y de potencia del equipo.

Tabla 7.2. Resultados de diseño

Altura del lecho de catalizador (cm)	9,03
Masa de catalizador introducida (g)	9,86
Longitud del reactor (cm)	16,79
Potencia del horno (W)	407,51

La longitud del reactor es mayor que la altura del lecho de catalizador. Debido a la alta temperatura del conjunto, la participación de radiación entre la superficie del lecho y la superficie exterior del precalentador homogeneiza la temperatura en la superficie del precalentador, con lo que la temperatura en la pared exterior del precalentador seguiría siendo homogénea e igual a la del lecho incluso fuera del lecho y, por lo tanto, los cálculos son correctos.

7.1.2. Unidad de desactivación de catalizador CPS

Para este diseño se han calculado tanto las características geométricas del reactor como los caudales de entrada de productos para los ciclos de oxidación y reducción, así como el calor necesario para que ocurra el proceso.

Tabla 7.3. Resultados de diseño

Diámetro del reactor (cm)	8,044
Caudal de agua (L/min)	0,199
Caudal de SO ₂ (L/min)	0,12
Caudal de Propileno (L/min)	0,102
Longitud del precalentador (cm)	5,37
Longitud del reactor (cm)	10,74
Potencia necesaria (W)	3429,6

Se puede observar que el valor de la potencia necesaria es bastante elevado. Esto es debido a que la reacción se produce a una temperatura muy grande (800°C) y a que los ciclos de oxidación y reducción son muy largos.

Los caudales de entrada obtenidos permiten la fluidización del lecho y la desactivación completa del catalizador.

Se ha elegido la altura del lecho de catalizador por problemas de espacio, ya que el horno que se utilizará en el equipo es de dimensiones reducidas.

7.2. ESTIMACIÓN DEL COSTE ECONÓMICO DEL PROYECTO

Es necesario señalar que este apartado consiste en un cálculo aproximado del coste del proyecto. No es posible conocer el presupuesto del mismo debido a que los diseños aún no han sido construidos y todavía no se dispone de la totalidad de los equipos necesarios.

Se ha realizado una estimación del coste basada en ofertas y presupuestos de componentes utilizados para otros diseños anteriores.

Cabe destacar que el cálculo realizado incluye el coste de los equipos por separado y que algunos de ellos se entregarán montados y otros los montará el proveedor en el laboratorio. Algunos de los equipos incluyen un coste adicional de licencias.

En la tabla siguiente aparecen los costes aproximados de los componentes del Equipo de Microactividad en lecho fluidizado.

Tabla 7.4. Coste estimado del Equipo de Microactividad en lecho fluidizado

Equipo	Coste estimado mínimo (€)	Coste estimado máximo (€)
Horno (incluyendo el precalentador)	8000	9000
Reactor	6000	6000
Sistema de enfriamiento de líquidos y recolección de gases	3000	3000
Bomba tipo HPLC	7000	8000
Valvulería, racorería, tuberías y accesorios	4000	4000
Estructura (Armario de soporte del equipo)	3000	3000
Sistema de control	12000	12000
Gastos asociados al diseño	5000	5000
Gastos asociados a la fabricación y montaje	10000	10000
TOTAL PRESUPUESTO	58000	60000

En la tabla siguiente aparecen los costes aproximados de los componentes de la Unidad de desactivación de catalizadores.

Tabla 7.5. Coste estimado de la Unidad de desactivación de catalizadores.

Equipo	Coste estimado mínimo (€)	Coste estimado máximo (€)
Horno	6000	7000
Reactor	6000	6000
Bomba	3000	3000
Valvulería, racorería, tuberías y accesorios	4000	4000
Estructura (Armario de soporte del equipo)	3000	3000
Sistema de control	10000	12000
Gastos asociados al diseño	5000	5000
Gastos asociados a la fabricación y montaje	10000	10000
TOTAL PRESUPUESTO	47000	50000

Coste estimado del proyecto 105.000-110.000 €

7.3. LÍNEAS FUTURAS DE ACTUACIÓN

A partir del presente proyecto, y en la línea de los trabajos realizados hasta el momento, se analizan a continuación algunos aspectos a considerar en el futuro.

Es necesario crear un sistema de control para la unidad de desactivación de catalizadores. En el proceso de desactivación existen diferentes ciclos de oxidación y de reducción que se inyectarán mediante una válvula de cinco vías que ha de ser controlada de forma automática.

El siguiente paso es la compra, fabricación e instalación de los equipos. Este es un largo proceso para el que se necesitarán medios y mano de obra cualificada.

Una vez realizada la instalación, es necesario realizar pruebas a los equipos para verificar el diseño y comenzar con la puesta en marcha.



Es posible mejorar el diseño del equipo MAT en lecho fluido y de la unidad de desactivación utilizando diferentes métodos que no se han tenido en cuenta en el proyecto. Como pueden ser:

- Utilización de herramientas de simulación numérica para describir el interior del lecho.
- Creación de modelos para describir el comportamiento transitorio del MATF y de la Unidad de Desactivación.
- Medida de temperaturas para validar la simulación y los modelos anteriores.



8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Centro Internacional de Educación y Desarrollo Filial de Petróleos de Venezuela, S.A., CIED. "Procesos de Refinación para Personal Técnico". Segunda Versión. Agosto 1997. Venezuela.
- [2] PDVSA – INTEVEP. "Seminario de actualización en procesos de Refinación. Ponencia: Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC)". Gerencia general de Refinación y Petroquímica.
- [3] Ramos Carpio, M.A. "*Refino de Petróleo, Gas Natural y Petroquímica*" Ed. Fundación Fomento Innovación Industrial 1ª Edición 1997
- [4] Sadeghbeigi, R. "Fluid Cracking Catalytic Handbook" Butterworth-Heinemann 2ª Edición 2000
- [5] D. Kunii y O. Levespiel, 1991, "Fluidization Engineering", 2nd edition, Butterworth-Heinemann
- [6] Grace Davison "Guide to Fluid Catalytic Cracking Part Three"
- [7] Norma ASTM-D3907-92 "*Standard Method for Testing Catalytic Cracking (FCC) Catalysts by Microactivity test*"
- [8] Wallengstein, D; Haas, A.; Harding, R.H.; "*Latest developments in microactivity testing: influence of operational parameters on the performance of FCC catalysts*" Applied Catalysis A: General 203 (2000) 23-36.
- [9] Wallengstein, D; Harding, R.H.; Nee, J.R.; Boock, L.T. "*Recent Advances In The Deactivation Of FCC Catalysts By Cyclic Propylene Steaming (CPS) In The Presence And Absence Of Contaminants Metals*" Applied Catalysis A: General 204 (2008) 89-106.
- [10] Tosun, I. "*Modelling In Transport Phenomena: A Conceptual Approach*" Ed. Elsevier 2002.

PÁGINAS WEB

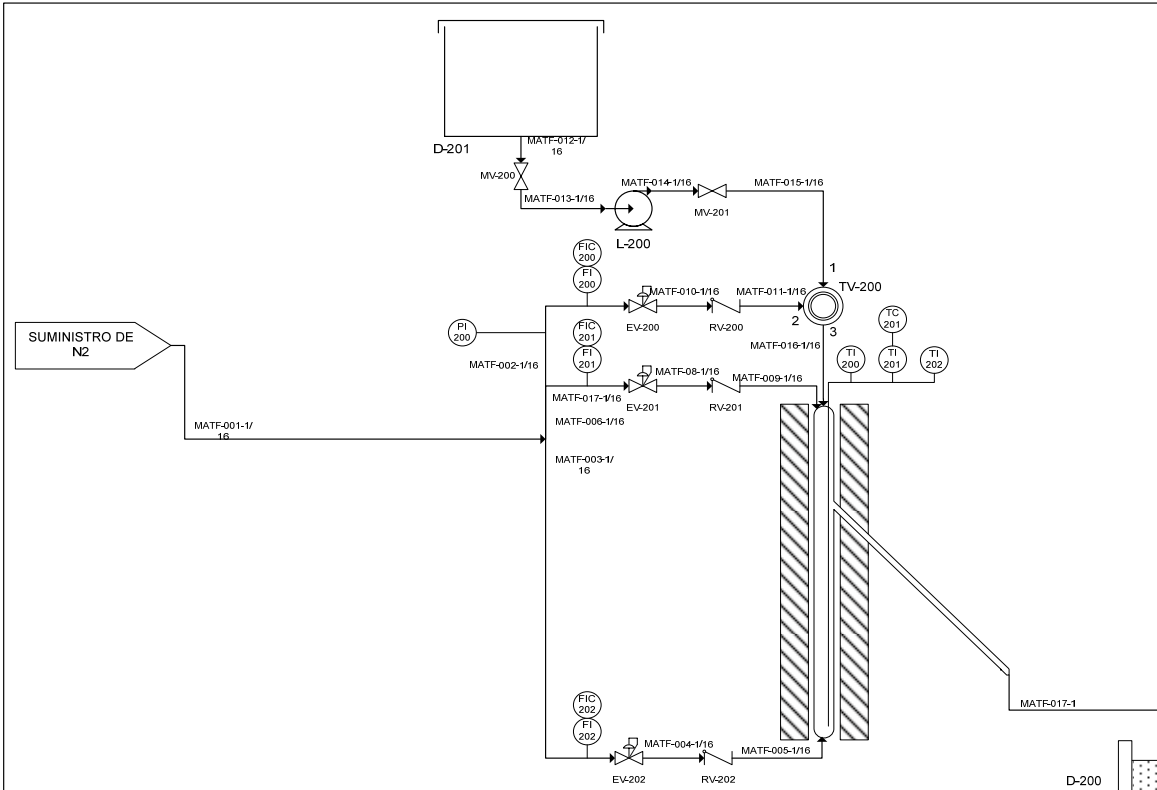
- [11] Página web de Occupational Safety & Health Administration:
http://www.osha.gov/dts/osta/otm/otm_iv/otm_iv_2.html
- [12] Página web de Albermale S.A.
http://www.albemarle.com/TDS/FCC/Ruby_BROCHURE_8Nov05.pdf
- [13] Página web del programa informático Aspen Plus 7.0
<http://www.aspentech.com/products/aspen-plus.cfm>
- [14] www.basf.com



9. ANEXO

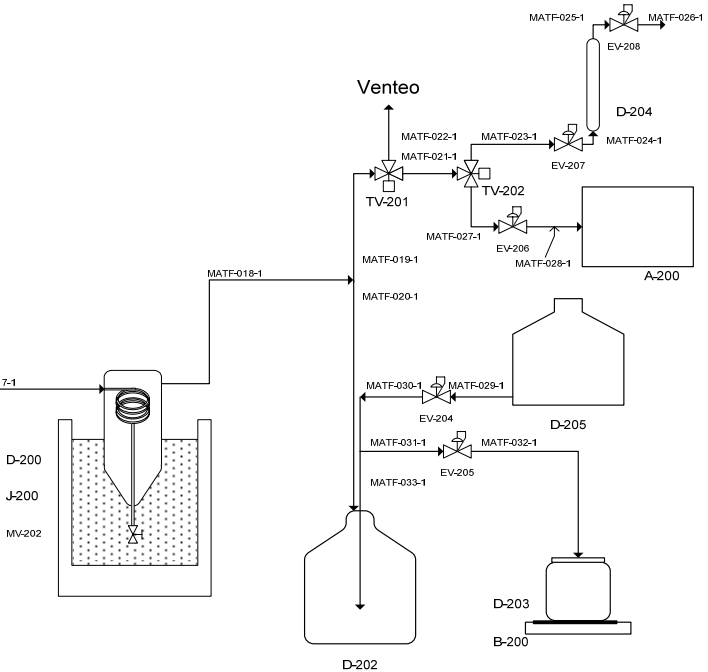
A3-MATF-PID-200-00: Plano de tuberías y componentes del equipo para test de actividad en lecho fluidizado.

A3-CPS-PID-100-00: Plano de tuberías y componentes de la unidad de desactivación CPS.



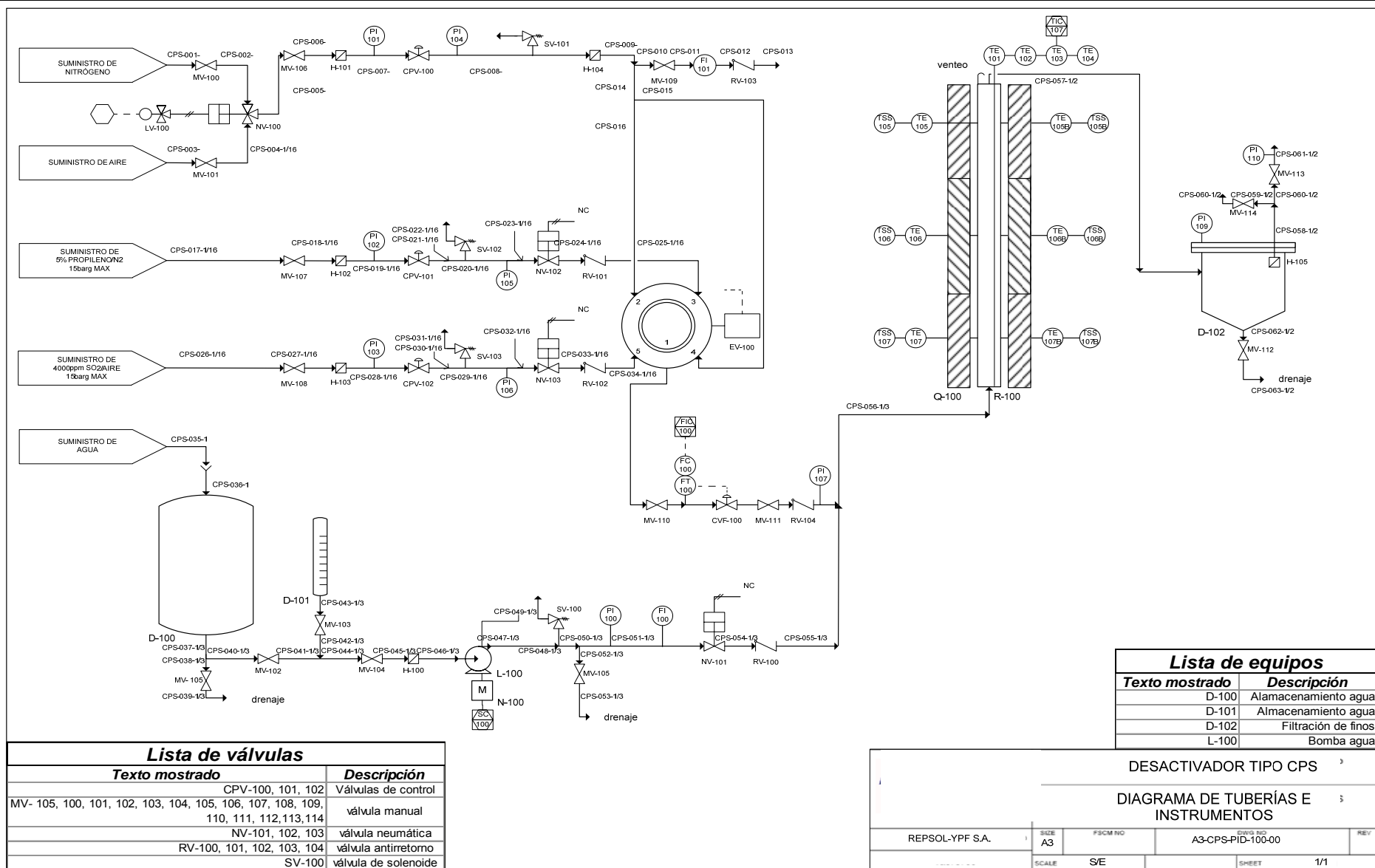
Lista de válvulas			
Nombre	Descripción	Tamaño de la línea	Clase de válvula
EV-200	paso de N2 de carga	1/16	electroválvula
EV-201	paso de N2 coaxial	1/16	electroválvula
EV-202	paso de N2 fluidización	1/16	electroválvula
EV-204	salida agua del tanque almacenamiento	1	electroválvula
EV-205	Salida agua hacia probeta colectora	1	electroválvula
EV-206	paso gases al analizador en línea	1	electroválvula
EV-207	paso gases al toma muestra	1	electroválvula
EV-208	paso de gases desde toma muestra al exterior	1	electroválvula
MV-200	aislamiento tanque depósito carga		válvula manual
MV-201	aislamiento bomba		válvula manual
MV-202	vaciado colector líquidos		válvula manual
RV-200	válvula antirretorno	1/16	válvula antirretorno
RV-201	válvula antirretorno	1/16	válvula antirretorno
RV-202	válvula antirretorno	1/16	válvula antirretorno
TV-200	válvula de tres vías paso de carga y nitrógeno	1	válvula de tres vías
TV-201	válvula de tres vías para venteo o paso fluido en línea	1	válvula de tres vías

Lista de equipos			
NUMERACIÓN	Descripción	Fabricante	Material
A-200	ANALIZADOR EN LÍNEA		
D-200	RECOLECTOR LÍQUIDO		vidrio
D-201	DEPÓSITO CARGA		vidrio
D-202	RECOLECTOR GASES		vidrio
D-203	PROBETA RECOLECTORA DE AGUA		
D-204	TOMA MUESTRAS GASES		
D-205	DEPÓSITO AGUA		
D-206	PULMON DE N2		
L-200	BOMBA		
J-200	BANO DE HIELO		
Q-200	HORNO IR		
R-200	REACTOR DE LECHO FLUIDO		cuarzo



EQUIPO PARA MICROACTIVIDAD LF				
DIAGRAMA DE TUBERÍAS E INSTRUMENTOS				
REPSOL-YPF S.A.	SIZE A3	FSCM NO	SWIS NO A3-MATF-200-PID-00	REV
	SCALE	S/E	SHEET	1/1

Diseño de un Equipo de Microactividad en lecho fluidizado y de una Unidad de Desactivación de Catalizadores.



Diseño de un Equipo de Microactividad en lecho fluidizado y de una Unidad de Desactivación de Catalizadores.